

# ОБ ОСНОВАНИЯХ ТЕРМО- ДИНАМИКИ

А. А. Гухман

Основные понятия и определения ◀

Важнейшие законы и соотношения ◀

Математический аппарат ◀

Исследование свойств  
термодеформационной системы ◀

Шкала абсолютной температуры ◀

Проблема теплового двигателя ◀

Равновесие и устойчивость:  
гомогенные и гетерогенные системы ◀

Тепловой закон Нернста ◀

Проблема энтропии:  
различные концепции системы обоснования ◀



URSS

**А. А. Гухман**

# **ОБ ОСНОВАНИЯХ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Издание второе,  
исправленное



**URSS**  
**МОСКВА**

Гузман Александр Адольфович

Об основаниях термодинамики. Изд. 2-е, испр.  
М.: Издательство ЛКИ, 2010. — 384 с.

Настоящая книга посвящена изучению логической структуры термодинамики. Обсуждаются ее исходные идеи и основные принципы, рассматриваются особенности термодинамического метода исследования и математического аппарата термодинамики. Предлагаемая система построения термодинамики развивается и конкретизируется при изложении таких проблем, как исследование свойств веществ, проблема теплового двигателя, термодинамическая теория равновесия и устойчивости.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей и аспирантов, занимающихся исследованиями в области термодинамики.

#### Рецензенты:

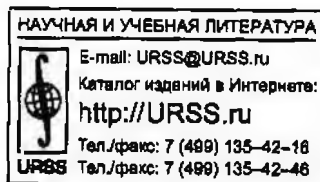
проф. В. В. Сычев;  
кафедра «Термодинамика и теплопередача»  
МВТУ им. Н. Э. Баумана

Издательство ЛКИ. 117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.  
Формат 60×90/16. Печ. л. 24. Зак. № 3273.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».  
117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-382-01105-9

© Издательство ЛКИ, 2010



8541 ID 110801



9 785382 011059

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| Предисловие . . . . .  | 5   |
| Вместо введения . . . . .  | 7   |
| <b>Глава первая. Основные понятия и определения</b>  |     |
| 1.1. Система и окружающая среда . . . . .  | 14  |
| 1.2. Координаты состояния и потенциалы взаимодействия . . . . .                            | 16  |
| 1.3. Структурные неоднородности; фазы и компоненты системы . . . . .                       | 23  |
| 1.4. Квазистатический процесс. Преобразование взаимодействий . . . . .                     | 28  |
| 1.5. Основные математические символы и термины. Пространство состояний . . . . .           | 33  |
| <b>Глава вторая. Важнейшие законы и соотношения</b>  |     |
| 2.1. Внутренняя энергия. Количество воздействия . . . . .                                  | 37  |
| 2.2. Термодинамическая форма закона сохранения энергии . . . . .                           | 44  |
| 2.3. Равновесные и неравновесные взаимодействия . . . . .                                  | 53  |
| 2.4. Особенности термического взаимодействия. Принцип возрастания энтропии . . . . .       | 59  |
| <b>Глава третья. Математический аппарат</b>  |     |
| 3.1. Уравнение состояния . . . . .   | 71  |
| 3.2. Характеристические функции. Термодинамические потенциалы . . . . .                    | 83  |
| 3.3. Дифференциальные соотношения термодинамики . . . . .                                  | 97  |
| <b>Глава четвертая. Исследование свойств термодинамической системы</b>                     |     |
| 4.1. Предварительные замечания. Термические характеристики . . . . .                       | 106 |
| 4.2. Теплоемкости . . . . .  | 110 |
| 4.3. Формулы для внутренней энергии, энтальпии и энтропии . . . . .                        | 119 |
| 4.4. Исследование свойств идеального газа . . . . .  | 126 |
| <b>Глава пятая. Шкала абсолютной температуры</b>   |     |
| 5.1. Постановка задачи. Общие основы термометрии . . . . .                                 | 131 |
| 5.2. Идеально-газовая шкала температуры . . . . .  | 135 |
| 5.3. Термодинамическая шкала абсолютной температуры . . . . .                              | 139 |
| 5.4. Идеальный газ как промежуточная система в процессе равновесного теплообмена . . . . . | 155 |
| 5.5. Шкала абсолютной температуры и свойства термодинамического вещества . . . . .         | 165 |
| 5.6. Степень точности реализации термодинамической шкалы абсолютной температуры . . . . .  | 172 |
| <b>Глава шестая. Проблема теплового двигателя</b>  |     |
| 6.1. Принципиальное содержание проблемы . . . . .  | 183 |
| 6.2. Цикл Карно . . . . .  | 188 |



|  |     |
|--|-----|
| 6.3. Обратный цикл . . . . .   | 201 |
| 6.4. Влияние необратимости . . . . .   | 205 |
| Глава седьмая. Равновесие и устойчивость. Гомогенные системы   |     |
| 7.1. Принцип максимальности энтропии . . . . .   | 220 |
| 7.2. Принцип минимальности характеристических функций . . . . .  | 227 |
| 7.3. Принцип виртуальных перемещений. Термодинамические неравенства . . . . .  | 234 |
| 7.4. Принцип Ле-Шателье — Брауна . . . . .   | 248 |
| Глава восьмая. Равновесие и устойчивость. Гетерогенные системы   |     |
| 8.1. Открытые системы. Химический потенциал . . . . .  | 255 |
| 8.2. Равновесие гетерогенных систем . . . . .  | 260 |
| 8.3. Правило фаз Гиббса. Равновесие фаз чистого вещества . . . . .   | 275 |
| 8.4. Агрегатные переходы. Критическое состояние. Отображение агрегатных переходов на координатных плоскостях потенциал—потенциал . . . . . | 283 |
| 8.5. Фазовые переходы второго рода . . . . .   | 296 |
| Глава девятая. Тепловой закон Нернста  |     |
| 9.1. Абсолютное значение энтропии . . . . .  | 301 |
| 9.2. Свойства веществ вблизи абсолютного нуля . . . . .  | 307 |
| 9.3. Принцип недостижимости абсолютного нуля . . . . .   | 312 |
| Глава десятая. Проблема энтропии: различные концепции системы обоснования  |     |
| 10.1. Сущность вопроса и его постановка . . . . .  | 317 |
| 10.2. Идея Карно . . . . .   | 323 |
| 10.3. Классическая система обоснования понятия энтропии . . . . .  | 330 |
| 10.4. Аксиоматическое направление в проблеме энтропии . . . . .  | 349 |
| 10.5. Структурно-логическая система обоснования существования энтропии . . . . .   | 366 |
| Список литературы . . . . .  | 379 |

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателя книга имеет в своей основе круг идей, впервые изложенных мною в небольшой монографии, изданной в 1947 г. [1]. Этому кругу идей соответствует понимание термодинамики как особой системы исследования общих макроскопических свойств материи. Физическим основанием системы служит закон сохранения энергии, для которого создается — в духе широко обобщенных представлений аналитической механики — особая термодинамическая форма выражения. Термодинамическая форма уравнения отличается полным единообразием структуры всех входящих в его состав слагаемых, относящихся к явлениям различной физической природы. Эта замечательная особенность уравнения имеет первостепенное значение для всей термодинамики — благодаря ей создается возможность получать непосредственно из самого уравнения как его математические следствия количественные соотношения, связывающие величины различной физической природы. Такая последовательность идей совершенно естественно, без какого-либо давления на логику ее развития приводит к понятиям энтропии и абсолютной температуры как термических параметров состояния. Аналогичным образом формируется понятие химического потенциала как потенциала взаимодействия через обмен массой между открытыми системами.

Эта концепция термодинамики была разработана только в основных чертах. Подробное изложение и развитие всей совокупности идей, их обоснование, обсуждение внутренних связей, которыми они объединяются в одно целое, анализ логической структуры этого целого — все это с присоединением некоторых приложений термодинамического метода исследования составляет содержание настоящей книги. Выбор приложений произведен по принципу их значимости, но вместе с тем особое внимание уделяется тому, насколько они характерны как объекты применения



термодинамического метода исследования и в какой мере проявляются при их изучении особенности этого метода.

Было бы неправильно рассматривать эту книгу как учебное пособие, предназначенное для использования при первоначальном изучении термодинамики. Она обращена прежде всего к преподавателям термодинамики. Полагаю, что книга может оказаться полезной также для лиц, желающих более глубоко изучить эту очень непростую область знаний, в частности для аспирантов. Для читателя, занимающегося вопросами обоснования термодинамики, могут представить интерес гл. 1, 2, 5 (§ 5.1 и 5.3) и гл. 10.

Систематическому изложению материала предпослано небольшое вступление «Вместо введения», в котором очень сжато рассматриваются особенности логической структуры принятой в книге системы изложения проблемы существования энтропии. Это вступление предназначено в основном для лиц, работающих в области методологии и методики преподавания термодинамики. При первом чтении оно может быть пропущено читателем, который имеет достаточные основания считать его послесловием.

Следует также отметить, что список литературы содержит только цитируемые источники в порядке упоминания в тексте.

Мне очень приятно выразить глубокую благодарность рецензентам профессору В. В. Сычеву и кафедре МВТУ в лице заведующего кафедрой профессора В. И. Крутова, профессора Г. Б. Петражицкого и доцентов С. И. Исаева, В. И. Хвостова и А. М. Пылаева за интересные замечания, вызвавшие весьма полезную дискуссию.

С особой сердечной признательностью я отмечаю глубокую продуманность и чрезвычайную тщательность работы в качестве научного редактора старшего научного сотрудника А. Ф. Гандельсмана.

Я очень благодарен также Е. В. Гавриловой, Е. Л. Протасовой и Л. А. Серовой за помощь, оказанную при подготовке рукописи к печати.

*А. Гухман*

## ВМЕСТО ВВЕДЕНИЯ

Уравнение сохранения энергии в его характерной термодинамической форме является для термодинамики тем краеугольным камнем, на котором строится ее своеобразный математический аппарат. Аппарат этот отличается высокой эффективностью — его применение создало возможность теоретического установления необозримого множества количественных зависимостей, связывающих между собой самые разнородные физические величины в условиях равновесия. Однако сказанное справедливо только при том неперемennom условии, что уравнение представлено в специфической, выработанной для него в термодинамике форме. Более конкретно, все слагаемые, входящие в состав уравнения, должны быть выражены совершенно одинаковым образом через особого рода физические величины — координаты состояния и потенциалы взаимодействия. Эти величины принадлежат к кругу основных исходных понятий термодинамики и позднее будут предметом подробного обсуждения. Полагая их известными, ограничимся здесь напоминанием, что координата состояния (данного рода) — это величина, изменения которой являются наиболее непосредственным и характерным проявлением реакции системы на взаимодействие соответствующего рода, и поэтому она имеет смысл количественной меры изменения состояния системы под его (рассматриваемого взаимодействия) влиянием. Заданием значений всех координат состояния однозначно определяется состояние системы. Напомним также, что соответствующий член уравнения, которым определяется вклад этого взаимодействия в изменение энергии системы, выражается в виде произведения потенциала на дифференциал координаты.

Очевидно, уравнение получает конкретное физическое содержание в том случае, если для каждого из слагаемых установлено, какие именно величины являются координатой состояния и потенциалом взаимодействия. Как правило, термодинамика находит готовое решение в соответствующих специальных разделах физики в виде выражений для работы. Однако в случае термического взаимодействия такая возможность исключена, так как это взаимодействие не связано непосредственно с возникновением какого бы то ни было динамического эффекта. Таким образом, единственный источник, из которого прямо черпаются все необходимые знания о координате состояния и потенциале взаимодействия, оказывается закрытым. Правда, некоторое представление о физической природе термического потенциала можно получить из других соображений. Для этого надо вспомнить об основном свойстве потенциала взаимодействия, которое заключается в том, что разность его значений есть причина возникновения взаимодействия. Еще до зарождения термодинамики применительно к термическому взаимодействию было хорошо известно, что оно обусловлено наличием разности температур. Поэтому термический потенциал сразу определяется по своей физической природе как температура. Однако эта температура, называемая абсолютной, не может быть поставлена в количественное соответствие с реальной измеряемой эмпирической температурой, которая применяется при разностных измерениях и характеризуется произвольным выбором начала отсчета.

Итак, полное отсутствие знаний о термической координате состояния имеет своим следствием очень серьезные осложнения: термическое взаимодействие, едва ли не самое распространенное в природе и во всех областях человеческой практики, оказывается за пределами круга применения математического аппарата термодинамики. По существу это равносильно наложению запрета на его использование. Однако при внимательном рассмотрении сложившейся ситуации обнаруживаются новые возможности.

Обратимся к уравнению сохранения энергии, в котором отдельные слагаемые еще не преобразованы к одинаковому виду, характерному для его термодинамической формы. Иными словами, обратимся к уравнению, выражающему закон сохранения и превращения энергии в его первоначальном виде. В этом уравнении каждому осуществившемуся взаимодействию соответствует свое сла-

гаемое — особого рода физическая величина, специфичная для данного взаимодействия. Термическому взаимодействию соответствует элементарное количество теплоты.

Это соответствие между реально произошедшим взаимодействием и наличием определенного слагаемого в составе уравнения строго однозначно и имеет глубокий смысл. Каждое взаимодействие данного рода противопоставляется всему множеству остальных взаимодействий как явление особого рода в том смысле, что под его влиянием в системе возникают изменения, которые не могут быть вызваны какой бы то ни было комбинацией других взаимодействий. Естественно, что в уравнении сохранения энергии каждое взаимодействие представлено некоторой характерной величиной, определяющей как количество переданной энергии, так и форму, в которой она передана.

До сих пор наши рассуждения не были подчинены никаким ограничениям, и полученные выводы относятся в равной мере ко всем взаимодействиям, включая термическое. Однако недостаточность знаний о взаимодействии этого рода выясняется сразу же, как только в ходе дальнейшего развития мысли встает вопрос о тех суждениях относительно изменения состояния системы, которые можно высказать на основании уравнения сохранения энергии. На этот первостепенной важности вопрос исчерпывающий ответ дает преобразование уравнения к его термодинамической форме, которая характерна именно тем, что передаваемые количества энергии выражаются через изменение координат состояния, и, следовательно, изменение состояния системы определяется самым строгим образом. Поэтому если принять, что преобразование уравнения действительно реализуемо (т. е. временно исключить из рассмотрения термическое взаимодействие), то можно получить достаточно ясное представление о поведении системы, реагирующей на некоторые определенные равновесные взаимодействия.

Рассмотрим термически изолированную систему. В исходном равновесном состоянии координаты имеют заданные начальные значения. Под влиянием взаимодействий возникает изменение состояния. Изменение каждой из координат определяется как частное от деления элементарного количества энергии, переданной в соответствующей форме, на потенциал того же рода. Изменение координат сопровождается изменением потенциалов, каждый из ко-

торых является однозначной функцией совокупности координат (так как его значение определяется состоянием системы). Очевидно, новое смежное состояние зависит от интенсивности взаимодействий, регулируя которые, можно получить различные последовательности равновесных состояний. При фиксированных условиях взаимодействия эти последовательности совпадают. Если теперь, ничего не изменяя в этих фиксированных условиях, снять изоляцию и включить термическое взаимодействие, то обнаружатся совершенно новые обстоятельства.

При тех же значениях координат состояния для потенциалов будут получаться другие значения, зависящие от интенсивности термического взаимодействия. Это означает, что при наличии термического взаимодействия можно осуществлять такие состояния, которые нереализуемы без его участия.

С целью по возможности прояснить эту достаточно сложную ситуацию и более отчетливо выделить ее характерные особенности приведем одну простейшую иллюстрацию. Рассмотрим в качестве системы некоторую массу газа, состояние которой изменяется под влиянием вынужденного изменения ее объема. Систему полагаем термически изолированной. В таком случае имеет место единственное (деформационное) взаимодействие и, следовательно, состояние системы определяется одной координатой — объемом. Потенциал системы — давление (с обратным знаком) — является однозначной функцией этой координаты. Все физически реализуемые состояния системы сводятся к единственной их последовательности, проходимой в том или другом направлении (процесс адиабатического сжатия, расширения). При включении термического взаимодействия положение коренным образом изменяется. Однозначность связи между давлением и объемом нарушается. В зависимости от интенсивности термического взаимодействия могут быть осуществлены любые последовательности состояния системы — в частности, его можно отрегулировать и таким образом, чтобы при изменении объема давление оставалось постоянным. При наличии термического взаимодействия реализуемы состояния, недостижимые из данного начального состояния в условиях термической изоляции.

Из сопоставления всего, что выяснено относительно связи между присоединением термического взаимодействия и изменением потенциалов, с очевидностью следует, что влияние включения нового взаимодействия проявляет-

ся через изменения значений потенциалов так, как если бы в совокупность величин, определяющих состояние системы, был введен некоторый новый аргумент. В сущности в рассматриваемом аспекте различие между термическим и остальными взаимодействиями заключается только в одном — в других случаях было бы известно, что новым аргументом является соответствующая координата состояния.

Во всех остальных отношениях имеет место полная аналогия.

Эта глубокая, далеко идущая аналогия при ее внимательном обдумывании настоятельно наводит на следующую мысль, естественно и вполне логично объясняющую особенности ситуации, складывающейся при возникновении термического взаимодействия. Термическому взаимодействию, так же как и всем другим, соответствует своя специфическая координата состояния. Однако факт существования этой величины и ее изменения под влиянием термического взаимодействия не мог быть обнаружен по той причине, что он не связан ни с одним физическим эффектом, допускающим наблюдение или измерение. Только применение термодинамического анализа, средства которого достаточны для раскрытия сложных неявных зависимостей, создаст возможность прийти к заключению о существовании термической координаты состояния на основании изучения косвенных завуалированных проявлений влияния термического взаимодействия (конкретно — искажения характера изменения потенциалов).

Это рассуждение представляется очень убедительным. Конечно, само по себе оно недостаточно для признания существования термической координаты состояния установленным фактом, но, несомненно, является весьма сильным доводом в пользу такого предположения. Поэтому надо признать вполне обоснованным ближайший важный шаг, который (в связи с тем, что термическая координата состояния вошла в науку под названием «энтропия») определяется следующим образом: принимается гипотеза существования энтропии.

Всякая гипотеза независимо от ее априорной правдоподобности должна быть апробирована посредством сопоставления ее следствий с данными опыта. В нашем случае экспериментальной проверке подлежат те многочисленные полученные как математические следствия уравнения сохранения энергии, соотношения, о которых речь шла ранее. Однако эти теоретически выведенные соотношения невоз-



можно непосредственно сравнивать с экспериментальными результатами, так как они выражены через абсолютную температуру. Зависимость, связывающая температуры, абсолютную и эмпирическую, определяется на основе какого-либо из соотношений, удобных для применения при решении этой задачи, после чего все множество соотношений может быть использовано для проверки гипотезы. Получившая подтверждение на огромном по объему и чрезвычайно разнообразном экспериментальном материале гипотеза приобретает значение твердо установленного опытного факта и вводится в науку как принцип существования энтропии.

Мы попытались в основных чертах охарактеризовать строй мыслей, которым определяется логическая структура принятой в книге системы обоснования существования энтропии. При этом главное внимание было обращено на доказательство того обстоятельства, что гипотеза существования энтропии возникает совершенно естественно в ходе обсуждения проблемы. Гипотеза, которой прямо, в явной форме утверждается существование энтропии, является отличительной чертой этой системы и имеет решающее значение для ее построения в целом. Поэтому чрезвычайно важно показать, что гипотеза эта отнюдь не принадлежит к категории привлекаемых произвольно и навязываемых насильственно, что она логически закономерно формируется в процессе развития мысли.

Отметим, что в рассматриваемой системе обоснования принципа существования энтропии особое место занимает закон сохранения и превращения энергии. Проблема, несомненно, выходит за рамки этого закона. Существование энтропии — опытный факт, который им не охватывается. Но этот факт глубоко скрыт, и для его обнаружения необходимо выполнить анализ сложной физической ситуации и осмыслить под определенным углом зрения множество разрозненных, внешне между собой не связанных данных опыта. Основой для всего этого служит закон сохранения и превращения энергии.

Гипотеза существования энтропии, предсказывающая этот опытный факт, никоим образом не является частной формой выражения закона сохранения энергии. Но вся аргументация, которая применяется при ее обсуждении (на всех стадиях от подготовки гипотезы до ее апробации), теснейшим образом с ним связана.

Итак, конечный вывод, которым подытоживаются наши рассуждения, заключается в следующем. Принцип су-

ществования энтропии непосредственно не содержится в законе сохранения энергии. Однако объем данных опыта, которыми располагает термодинамика, оказывается достаточным для того, чтобы при их анализе на основе закона сохранения энергии сформировалась отчетливо выраженная гипотеза существования энтропии и чтобы эта гипотеза была должным образом апробирована (или, иначе говоря, чтобы в качестве вполне правдоподобного предположения возникла мысль о существовании термической координаты состояния и чтобы в правильности этого предположения можно было удостовериться посредством экспериментальной проверки). Но по существу это означает, что при современном уровне знаний принцип существования энтропии должен рассматриваться как отдаленное логическое следствие закона сохранения энергии.

## Глава первая

# ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### 1.1. СИСТЕМА И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Стремление изолированной системы к состоянию покоя. Следующий прочно установленный экспериментальный факт имеет фундаментальное значение для всего дальнейшего. Если ограниченную пространственную область выделить в качестве объекта наблюдения и оградить от воздействия окружающего мира, то по истечении некоторого промежутка времени внутри выделенной области (каковы бы ни были свойства заполняющей ее материи) прекратятся все наблюдаемые явления. Наступит состояние общего покоя. Такое состояние, раз наступив, сохраняется сколько угодно долго и не может быть нарушено, пока система ограждена от воздействий окружающего мира. Итак, самым общим образом можно утверждать, что любая изолированная система приходит в стационарное состояние, которое сохраняется, пока существует изоляция.

Конечный смысл этого утверждения заключается в том, что всякой системе органически свойственно стремление сохранять состояние общего покоя. Если стационарное состояние, наступившее в изолированной системе, нарушается, то причины возникающих изменений не могут быть сведены к каким-либо особенностям физической обстановки, имеющей место внутри самой системы. Возникновение любого изменения, если ему предшествовало в изолированной системе состояние общего покоя, обусловлено воздействиями, проникающими в систему извне. Существует единственная возможность вывести изолированную систему из стационарного состояния — снять изоляцию.

**Внешнее воздействие.** Таким образом, мы видим причину нарушения состояния общего покоя системы в тех

внешних воздействиях, которые исходят от источников, локализованных (или как-то распределенных) в пространстве, окружающем систему. Любой из элементов окружающего мира в той или иной мере взаимодействует с системой и, следовательно, по крайней мере в принципе, должен рассматриваться как источник возмущения. Строго говоря, совершенная изоляция системы была бы достигнута при удалении ее от всех источников на достаточно большое (теоретически бесконечное) расстояние. Между тем система всегда мыслится в совокупности с *окружающей средой*. Следовательно, в самом понятии изоляции содержится мысль о возможности уничтожения внешнего воздействия на систему.

Простейшая, но отнюдь не самая содержательная концепция изоляции системы сводится к представлению о таких поверхностях раздела, которые существенно ослабляют (в пределе вовсе не передают) приложенные извне воздействия. Поверхностям, выделяющим систему из окружающей среды (будем называть их *контрольными поверхностями*), приписываются такие изолирующие свойства по отношению к воздействиям того или иного рода, и соответственно они рассматриваются как средство для создания частичной или полной изоляции системы.

**Равновесие.** Другое понимание рассматриваемого вопроса, придающее ему более глубокий смысл, основано на бесспорной по своему содержанию идее, что при известных условиях совокупность воздействий одного и того же рода не создает никакого эффекта. Изменения, обусловленные действием различных источников (в нашем случае окружающей средой и системой), взаимно погашаются, и, следовательно, создается обстановка, вполне эквивалентная той, которая имела бы место при полном отсутствии источников возмущения этого рода. В рамках этой концепции состояние покоя системы следует понимать не как свидетельство отсутствия воздействия, а как признак равновесия. Внешние воздействия нейтрализуются внутренними, исходящими из системы. Контрольная поверхность есть то геометрическое место, где создаются условия, необходимые и достаточные для уравнивания воздействий.

Заметим, что в системе рассматриваемых представлений самое существенное значение приобретает вопрос о принципах различения и классификации взаимодействий, их объединения и противопоставления друг другу как взаимодействий особого рода.

## 1.2. КООРДИНАТЫ СОСТОЯНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**Координата состояния.** Качественные соображения, в кругу которых мы оставались до сих пор, получают строгое количественное содержание в связи с применением особого вполне общего метода, лежащего в основе термодинамического исследования взаимодействия системы с окружающей средой. Каждому взаимодействию особого рода сопоставляется некоторая физическая величина. Изменение этой величины рассматривается как специфический эффект, через который проявляется взаимодействие данного рода. Общему покою системы отвечает неизменяемость всех величин этой категории. Мы будем называть их *координатами состояния* (иногда для краткости просто координатами, их называют также обобщенными координатами — термин, заимствованный из аналитической механики).

Нет необходимости учитывать все мыслимые воздействия разного рода и вводить в рассмотрение все множество отвечающих им координат. Для целей анализа вполне достаточно ввести только те координаты, изменение которых возможно в конкретных условиях исследуемой проблемы. Именно эти координаты (и только они) являются существенными при изучении данной задачи. В дальнейшем мы всегда будем предполагать, что рассматриваются только те координаты состояния, которые «существенны» в установленном здесь смысле.

По самому содержанию рассматриваемых понятий каждому состоянию системы в условиях равновесия — *равновесному состоянию* — отвечает определенная совокупность значений координат, которые могут оставаться неизменными сколь угодно долго (пока в окружающей среде не возникают изменения, приводящие к нарушению равновесия). Очевидно, справедливо и обратное утверждение — заданной совокупностью значений координат вполне определяется равновесное состояние. Полезно подчеркнуть, что рассматриваемое соответствие является взаимно однозначным: если существенные координаты выбраны правильно, данным значениям координат отвечает только одно физически возможное равновесное состояние системы. В этом смысле фиксированная совокупность значений координат состояния является адекватным представлением состояния системы (здесь, как и в дальнейшем, если не сделано специальных оговорок, под «состоянием» понимается равновесное состояние).

В сущности этим утверждается, что при термодинамическом рассмотрении задание значений всех координат есть высшая достижимая степень определенности физической ситуации. В конечном счете это значит, что объектом термодинамического анализа могут быть только такие свойства системы, которые характеризуются величинами, являющимися однозначными функциями координат состояния.

Совокупность координат как таковая (установлено, какие координаты должны быть введены в рассмотрение, но значения их не фиксированы) не определяет собой состояние системы, но является достаточным основанием для суждения о числе и характере возможных изменений: сам факт включения данной координаты в число «существенных» означает, что соответствующее изменение физически возможно. Именно эту мысль мы хотим выразить, говоря, что каждой координате отвечает одна *степень свободы*, присущая системе. Число и род степеней свободы (равно как число и род координат состояния) определяются физической структурой системы.

Важное значение понятия координаты состояния для анализа взаимодействия системы с окружающей средой очевидно. Создается возможность в количественной форме характеризовать поведение системы в заданных внешних условиях, определять реакцию системы на каждое отдельное воздействие данного рода.

**Потенциал взаимодействия.** Теперь в дополнение к этому понятию и в должном с ним соответствии введем величину, посредством которой можно в строгой форме установить как условия равновесия, так и характер его нарушения. С этой целью каждому воздействию данного рода и, следовательно, каждой координате состояния сопоставим ту физическую величину, которая принимает одинаковые значения для обоих (внешнего и внутреннего) взаимно уравнивающих воздействий. Условимся называть эту величину *потенциалом взаимодействия* (или, коротко, *потенциалом*). Таким образом, равенство потенциалов, внутреннего и внешнего, есть условие, необходимое и достаточное для равновесия. В условиях неравновесия потенциалы системы и окружающей среды должны иметь различные значения. Разумеется, является вопросом соглашение, которому из потенциалов приписать более высокое значение. Условимся считать внешний потенциал более высоким в том случае, если при взаимодействии происходит увеличение координаты. Оче-



видно, что эти соображения достаточны для сравнения потенциалов, т. е. для суждения об их относительной величине. Тем самым устанавливается, какое из воздействий (исходящее из системы или из окружающей среды) больше — интенсивность воздействия ассоциируется со значением потенциала. Однако для определения абсолютной величины потенциала требуются дополнительные основания.

Итак, мы видим причину возникновения тех изменений физической обстановки, которые проявляются в возрастании или убывании соответствующей координаты состояния, в наличии разности потенциалов. В этом смысле можно сказать, что под действием разности потенциалов происходит перераспределение некоего субстрата, для которого данная координата является количественной характеристикой. В соответствии с принятым соглашением о правилах определения относительного значения потенциала мы должны считать этот процесс ориентированным в направлении понижения потенциала. Если под разностью потенциалов всегда понимать превышение внешнего потенциала по отношению к внутреннему, то знаки действующей разности потенциалов и приращения соответствующей координаты всегда будут совпадать.

**Равновесность и стационарность.** Рассмотрим теперь подробнее, как складываются условия при взаимодействии системы с окружающей средой, и в первую очередь отметим следующее. Если по всей контрольной поверхности внешние потенциалы сохраняют неизменные во времени значения, то, как ясно из предшествующего, система с необходимостью приходит в стационарное состояние. Внутри системы устанавливается некоторое отвечающее внешним условиям распределение потенциалов, которое остается неизменным, пока в окружающей среде не произойдут изменения. Следует, однако, со всей отчетливостью установить, что физически возможны два случая стационарного взаимодействия окружающей среды и системы, которым отвечают две глубоко различные по своим свойствам формы стационарного состояния системы.

Если каждый из внешних потенциалов сохраняет не только неизменное во времени, но и одинаковое по всей поверхности значение (т. е. если распределение этого потенциала на всем протяжении контрольной поверхности является стационарным и однородным, а значит, сама поверхность — эквипотенциальной) и, следовательно, любое внешнее воздействие вполне определяется заданием одно-

го значения соответствующей величины, то и внутри системы во всем ее объеме каждый потенциал принимает одно вполне определенное значение, равное значению однородного с ним внешнего потенциала. Таким образом, в этих условиях система обладает следующим важным свойством: каждой степени свободы системы отвечает одно значение координаты состояния и одно значение потенциала. Весьма существенно, что такое состояние системы является равновесным. Это значит, что оно поддерживается не только внешними воздействиями, но и теми внутренними тенденциями, определяющими поведение системы, которые обусловлены ее собственными свойствами. Если в рассматриваемых условиях на систему наложить изоляцию, т. е. создать физическую обстановку, в которой внешние воздействия полностью теряют влияние и поведение системы становится зависящим всецело от органически присущих ей особенностей, то на ее состоянии это никак не отразится. Никакие наблюдения не помогут бы обнаружить в поведении системы какие-либо признаки, свидетельствующие об отключении внешних воздействий.

Если в отличие от предыдущего распределение внешнего потенциала по контрольной поверхности, оставаясь стационарным, не будет однородным (контрольная поверхность не является эквипотенциальной), то и внутри системы установится стационарное неоднородное распределение соответствующего потенциала (для простоты мы говорим об одном потенциале, но все сказанное справедливо и для любой совокупности потенциалов.) Было бы глубоко ошибочным считать такое распределение равновесным только по причине его стационарности. В данном случае стационарность в полной мере обусловлена внешними воздействиями и сохраняется лишь до тех пор, пока эти воздействия реализуются. Если наложить изоляцию, то сразу обнаружится неравновесность состояния. Как только система будет выведена из-под влияния внешних воздействий и откроется возможность для проявления присущих ей тенденций, возникнет процесс перераспределения внутренних потенциалов, который прекратится только после исчезновения всех неоднородностей.

Таким образом, понятия равновесности и стационарности отнюдь не следует отождествлять. Равновесное состояние всегда является стационарным, но стационарное состояние вовсе не обязательно должно быть равновесным. Только в условиях полной изоляции системы стационарность состояния является свидетельством его равновес-

ности. В дальнейшем мы будем изучать главным образом равновесные состояния или условия перехода к состоянию равновесия. Несколько позднее мы рассмотрим те специфические приемы, с помощью которых в круг исследования удастся включить неравновесные состояния. А теперь обратимся к другому важному вопросу.

**Потенциал как функция координат состояния.** Из всего предшествующего с неопровержимостью следует, что в каждом данном состоянии система обладает строго определенными свойствами и этому состоянию отвечает совокупность вполне определенных значений потенциалов. Состояние системы в свою очередь определяется совокупностью значений координат состояния. Но отсюда следует, что каждый из потенциалов является однозначной функцией координат состояния. Разумеется, здесь речь идет о внутренних потенциалах — между координатами состояния системы и внешними потенциалами, характеризующими условия в окружающей среде, вообще не могут быть установлены какие бы то ни было непосредственные связи. В данном случае, однако, нет необходимости различать внутренние и внешние потенциалы, так как в условиях равновесия они имеют одинаковые значения на контрольной поверхности.

Говоря о значении потенциалов в окружающей среде, полезно обратить внимание на следующее обстоятельство. Естественно понимать эту величину как потенциал источника, для нас же основным является значение внешнего потенциала на контрольной поверхности. Обычно оба эти значения отождествляются. Однако возможны и такие случаи, когда потенциалом является физическая величина, допускающая количественные преобразования. В этих условиях может иметь место также взаимная пропорциональность, причем множитель пропорциональности (коэффициент трансформации) зависит от свойств внешней преобразующей связи. Вопрос о преобразуемости потенциала данного рода взаимодействия решается в каждом конкретном случае в зависимости от того, какой именно физической величиной представлен этот потенциал.

**Неравновесное состояние.** Обратимся теперь к изучению особенностей неравновесных состояний, возникающих в системе при переходе ее из заданного начального равновесного состояния в некоторое другое, конечное, также равновесное состояние. При этом мы будем иметь возможность обсудить вопрос о том, как следует видоизменить наш обычный метод рассмотрения взаимодействия систе-

мы с окружающей средой, чтобы оказалось возможным применить его в этой более сложной обстановке.

Итак, в окружающей среде, которая равновесно сопряжена с системой, по тем или иным причинам изменяются условия и потенциалы принимают новые фиксированные значения.

Равновесие нарушается, возникают разности потенциалов, на что система реагирует изменением координат состояния. Это в свою очередь влечет за собой изменение внутренних потенциалов. Система выводится из состояния равновесия.

В соответствии с предположением о стационарности и однородности новых условий в окружающей среде (каждому роду взаимодействия отвечает одно новое фиксированное значение внешнего потенциала) можно предвидеть, что система придет в новое равновесное состояние. Следовательно, предметом изучения является стадия перехода системы из одного равновесного состояния в другое, также равновесное. Прежде всего надо отметить, что такого рода переход — явление отнюдь не мгновенное. Исходящие из окружающей среды и проникающие в систему через контрольную поверхность влияния, нарушающие начальное состояние и формирующие новое, распространяются по объему системы с конечной скоростью. Поэтому переходная стадия, во время которой начальные однородные распределения перестраиваются в конечные однородные распределения, охватывает определенный период времени — *время релаксации*. Для каждого данного потенциала длительность переходной стадии определяется соответствующими физическими свойствами системы. В частности, возможны и такие случаи, когда скорость распространения возмущений настолько велика, что время релаксации практически равно нулю.

Обратим внимание на следующее интересное обстоятельство. Во время переходного периода развитие процесса поддерживается внешними воздействиями, под влиянием которых система принудительно приводится к состоянию, характеризующемуся равенством значений всех одноименных внутренних и внешних потенциалов. Однако если в какой-то момент элиминировать все внешние воздействия (подвергнуть систему изоляции), то процесс не прекратится мгновенно и будет продолжаться до тех пор, пока по всему объему системы не установятся однородные распределения потенциалов. В этих условиях процесс поддерживается, конечно, не внешними воздействиями, а не-

равновесностью (вследствие неоднородности распределения потенциалов) самого состояния.

Резюмируя результаты анализа свойств неравновесных состояний, мы должны отметить их сложность. Существенная особенность этих состояний заключается в том, что они характеризуются не единичными значениями потенциалов, а полями каждого из них. В этих условиях наш обычный метод исследования взаимодействия системы и окружающей среды неприменим. Но можно следующим образом его видоизменить.

Разобьем всю систему на достаточно малые элементарные области так, чтобы в пределах каждой из них потенциалам можно было приписать определенные значения<sup>1</sup>. Каждую из таких областей мы будем рассматривать как систему, которая взаимодействует со смежными областями, образующими окружающую среду. Мы получаем, таким образом, совокупность *элементарных систем*, испытывающих воздействие со стороны переменных источников. В особом положении находятся те элементарные области, которые непосредственно прилегают к контрольной поверхности и, следовательно, оказываются в сфере влияния постоянных потенциалов. Поэтому процесс стабилизации состояния системы распространяется от ее периферии внутрь.

Эти представления создают возможность высказать некоторые новые мысли относительно процесса перестройки неоднородных распределений потенциалов в изолированных системах (ранее мы отметили, что этот процесс обусловлен собственными неоднородностями состояния системы). Теперь система в рассматриваемом состоянии может быть представлена как совокупность элементарных областей — *подсистем*, которые характеризуются различными значениями потенциалов. Между подсистемами всегда должно происходить взаимодействие, которое может прекратиться только после исчезновения всех неоднородностей в распределении потенциалов. Этот аспект развития процесса установления равновесного состояния в изолированной системе, несомненно, полезен. Утверждение, что в изолированной системе стационарным может быть только

<sup>1</sup> Элементарные области все же не должны быть настолько малы, чтобы макроструктурное рассмотрение сделалось невозможным. Это требование обычно не создает никаких трудностей. Известная осторожность нужна в тех случаях, когда размеры самой системы столь незначительны, что мы находимся на грани применимости макроструктурных концепций

равновесное состояние, получает большую убедительность.

Разделение системы на элементарные области, очевидно, может быть с успехом применено во всех случаях, когда данному ее состоянию отвечает не единственное значение той или иной величины, а множество значений, как-то распределенных в пространстве. Мы располагаем, следовательно, общим методом изучения систем, испытывающих произвольно заданные воздействия. Но это означает, что установленное ранее ограничение (неизменяемость потенциалов по всей контрольной поверхности) не является необходимым и в соответствующих случаях может быть снято. Разумеется, при этом решение существенно усложняется

### 1.3. СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ: ФАЗЫ И КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМЫ

**Гомогенные и гетерогенные системы.** В свете изложенных соображений большого внимания заслуживает вопрос об особом рода неоднородностях, присущих системе органически, по самой ее структуре. Постановка этого вопроса обусловлена тем, что хорошо известны опытные факты, находящиеся в видимом противоречии с полученными ранее выводами. Напомним прежде всего, что при некоторых различиях, но подчиненных строго определенным требованиям внешних условий система может стационарно существовать в виде совокупности отдельных частей, обладающих совершенно разными свойствами, причем имеет место полное равновесие между ней и окружающей средой (одноименные внутренние и внешние потенциалы равны между собой). Следует также вспомнить о системах, поведение которых существенно меняется в зависимости от внешних условий: при одних значениях внешних потенциалов в них устанавливаются обычные равновесные состояния, при других возникают изменения, которые могут протекать весьма бурно. Необходимо тщательно обсудить эти общеизвестные факты и показать, что они отнюдь не противоречат общей теории.

Будем считать, что система представляет собой вещественную субстанцию, которая заключена в непроницаемую для нее оболочку (возможность проникновения субстанции сквозь контрольную поверхность исключена). Следовательно, при всех изменениях состояния системы масса вещества остается неизменной (точнее, можно полностью



пренебречь изменением массы). Круг вопросов, подлежащих обсуждению, связан с тем опытным фактом, что при данных внешних условиях в поведении разных систем обнаруживаются существенные различия, обусловленные их структурными особенностями. Рассмотрим эти различия и установим соответствующую классификацию систем.

Пусть система находится под воздействием окружающей среды, причем все внешние потенциалы сохраняют значения, неизменные во времени и одинаковые по всей контрольной поверхности. В этих условиях система должна прийти в стационарное состояние. Можно предвидеть, что в наступившем стационарном состоянии потенциалы, одноименные с внешними, получат равновесные значения, одинаковые по всему объему системы. Но заранее ничего нельзя сказать относительно того, окажутся ли тождественными в разных точках системы вообще все свойства. Опыт показывает, что физически реализуемы оба случая, и этот факт кладется в основу классификации.

Если однородность внешних условий имеет своим следствием полную однородность внутри системы, то такая система относится к классу *гомогенных*. Ясно, что поведение гомогенных систем должно отличаться особой простотой. Гомогенность нельзя рассматривать как вполне стойкое качество системы: система бесспорно гомогенная при некоторых определенных внешних условиях (при данных значениях потенциалов) становится столь же бесспорно *гетерогенной* при других условиях (при других значениях потенциалов).

**Фазы: фазовые превращения.** Гетерогенность системы выражается в распадении ее на отдельные разнородные части<sup>1</sup>. Части эти действительно «отделены» друг от друга физически существующими поверхностями и образуют явным образом локализованные области. В пределах каждой данной области свойства одинаковы, в разных обла-

стях различны. Таким образом, гетерогенная система распадается на гомогенные части, называемые *фазами*.

Итак, в пределах одной и той же системы субстанция, ее образующая, может одновременно существовать в различных фазовых состояниях. Признаки, по которым различные фазы противопоставляются друг другу, весьма разнообразны. Однако не всякое различие физических свойств является достаточным основанием для такого противопоставления. Фазам должны быть присущи различия, существенные в термодинамическом отношении (понятие фазы, таким образом, уже, чем понятие физической модификации). В дальнейшем нам предстоит еще выяснить, в чем именно заключается критерий «существенности».

Наиболее сильные и отчетливо выраженные фазовые различия (т. е. различия свойств вещества в разных фазах) присущи разным *агрегатным состояниям* вещества — твердому, жидкому и газообразному. Три агрегатных состояния вещества — это наиболее распространенный и вместе с тем общеизвестный пример разных фаз одного вещества. Но следует иметь в виду, что возможно формирование различных фаз в пределах одного и того же агрегатного состояния (главным образом твердого и отчасти жидкого).

Понятие стационарности состояния применительно к многофазной системе содержит в себе идею стационарного сосуществования фаз. При изменении внешних условий стационарность нарушается, и фазы могут претерпевать различные количественные изменения — вплоть до возникновения и полного исчезновения (простейший пример — переход вещества из одного агрегатного состояния в другое). Очевидно, эти количественные изменения являются результатом перераспределения вещества между фазами. Но согласно нашим воззрениям этот факт допускает только одно возможное истолкование. Следуя тому общему методу рассмотрения, который применяется нами с самого начала, мы, очевидно, должны принять, что гетерогенные системы обладают особым рода степенью свободы, отвечающей явлениям *межфазового обмена*. Этой степени свободы должна быть сопоставлена физическая величина, которая служит мерой происходящих изменений. Очевидно, такой величиной является масса. Одновременно должна быть введена другая физическая величина в качестве потенциала соответствующего рода.

Однако надо дать себе отчет в следующей важной особенности обсуждаемой проблемы. Межфазовый обмен от-

<sup>1</sup> Распадение системы происходит под действием гравитационных и капиллярных сил (здесь не затрагивается вопрос о специфических полях — магнитном, электрическом и т. п.). Следовательно, рассматриваемый эффект обусловлен силами, существование которых не зависит от каких-либо специальных условий в окружающей среде (если, разумеется, не учитывать возможность изменения интенсивности гравитационного поля, в частности возникновения невесомости). Только это и существенно — сам механизм явления для нас безразличен. Поэтому мы не должны считать противоречием тот факт, что одновременно игнорируются другие слабые эффекты, обусловленные действием этих же сил.

нюдь не является формой взаимодействия системы с окружающей средой — субстанция перераспределяется между фазами, но не проходит сквозь контрольную поверхность. Поэтому самое тщательное изучение окружающей среды не может привести к такой физической величине, которая явилась бы потенциалом по отношению к данной степени свободы. Но это означает, что явлениям межфазового обмена (т. е. *фазового превращения*) нельзя сопоставить внешний потенциал и, следовательно, невозможно свести их изучение к задаче о равновесии между внутренним и внешним потенциалами. Однако эта трудность сразу отпадает, если в духе предыдущих рассуждений рассматривать каждую фазу как систему, взаимодействующую со всеми остальными фазами, которые являются по отношению к ней окружающей средой.

При таком рассмотрении проблема фазового превращения и *фазового равновесия* получает ясное содержание. Движущую причину явления межфазового обмена надо видеть в неравновесности — различии значений, которые имеет в разных фазах особого рода потенциал, а вовсе не в самом факте существования областей с неодинаковыми физическими свойствами. Другими словами, исследуемая нестационарность многофазной системы обусловлена исключительно неоднородностью распределения потенциала межфазового взаимодействия, но отнюдь не структурной неоднородностью системы. Когда для всех фаз потенциал получает одно и то же значение, наступает состояние равновесия, в котором фазы могут стационарно сосуществовать сколь угодно долго. Позднее мы вернемся к этой сложной интересной проблеме (см. § 81).

**Химические превращения.** Другого типа структурные неоднородности лежат в основе противопоставления раствора (физически однородной смеси) чистому (химически однородному, т. е. индивидуальному) веществу.

Простое сравнение свойств чистого вещества и раствора не позволяет установить какие-либо характерные отличительные признаки. Тот факт, что раствор представляет собой некоторую совокупность разных веществ, непосредственно ни в чем не проявляется. Система не распадается на явно выраженные разнородные части, и всякая попытка обнаружить различие свойств в отдельных ее частях была бы тщетной. По ряду существенных признаков такую систему следовало бы отнести к классу однородных, и действительно, во многих отношениях ее поведение можно изучать без учета присущих ей неоднородностей.

Однако имеется решающий признак, на основании которого системе при всей ее кажущейся простоте приходится приписывать сложное строение. Сущность этого признака заключается в том, что при стационарности внешних условий и полном равенстве внутренних и внешних потенциалов в системе могут происходить изменения — *химические реакции*. Согласно нашим воззрениям какие бы то ни было изменения несовместимы с равновесностью состояния. Мы вынуждены поэтому признать, что системе присущи неоднородности, которые являются причиной действительной нестационарности состояния при кажущейся его равновесности.

Возникает следующее представление о строении системы. Субстанция, образующая систему и названная нами раствором, есть сложный вещественный комплекс, отдельные составляющие которого сосуществуют в виде нерасчлененной совокупности, но вместе с тем сохраняют свою индивидуальность, так как им свойственны характерные особенности и именно такие, которые дают основание для противопоставления их друг другу как различных «термодинамических индивидуумов». Эти составляющие могут стационарно сосуществовать — состояние *химического равновесия*. Однако возможно также изменение их в количественном отношении (процесс *химического превращения*) с образованием новых составляющих.

Всякое химическое превращение, очевидно, представляет собой процесс перераспределения субстанции между составляющими. Поэтому здесь возможен тот же метод рассмотрения, который мы применили при изучении явления межфазового обмена. Сходство явлений фазового и химического превращений представляет собой нечто, гораздо более глубокое, чем простая аналогия. По сути дела это две формы обмена массой. Поэтому им отвечает потенциал одного и того же рода. Однако вместе с тем было бы неправильно думать, что обе формы обмена во всех отношениях сходны между собой: при всей родственности явлений им присущи важные различия. Фазовое превращение значительно проще. Это — действительно процесс «перераспределения» массы в точном смысле слова. При обмене субстанция проходит сквозь поверхность раздела двух фаз, которая может отличаться сложной конфигурацией (например, в случае жидкостно-газовой эмульсии), но существует физически в виде тонкого переходного слоя. Химическому превращению отвечает более сложная концепция обмена. Здесь невозможны простые представления,

аналогичные представлению о перераспределении массы между фазами. Явление сложнее по существу, и эта сложность отражается, как мы увидим позднее, на количественных законах.

**Компоненты.** Составляющие раствора называются его *компонентами*. В более строгом смысле этот термин применяется для обозначения тех составляющих, которые необходимы и достаточны для построения системы. (Принят также уточненный термин — *независимые компоненты*.) В этом специальном смысле под числом компонент понимается, следовательно, наименьшее число индивидуальных веществ, с помощью которых система может быть образована. При заданных внешних условиях число компонент вполне определено. С изменением внешних условий может возникнуть необходимость в новой оценке числа компонент, так как фактическая реализуемость химических превращений обусловлена конкретной обстановкой процесса. Под этим углом зрения качество «простоты» (соответственно «сложности») системы не является абсолютным: система, бесспорно многокомпонентная при некоторых данных значениях внешних потенциалов, может оказаться однокомпонентной (т. е. чистым веществом) при других значениях.

Итак, системе могут быть присущи разнообразные структурные неоднородности, значительно усложняющие ее поведение. Наиболее общим случаем является *многофазная многокомпонентная система*. В такой системе каждая из фаз представляет собой, вообще говоря, сложный гомогенный комплекс. Однако вовсе не обязательно, чтобы все компоненты существовали во всех фазах. Поэтому вполне возможны и такие случаи, когда отдельные гомогенные части многокомпонентной системы являются чистыми веществами. Различие свойств растворов и чистых веществ с особой отчетливостью обнаруживается в явлениях фазового превращения. К теоретическому рассмотрению этого факта нам еще придется вернуться (см. § 8.3).

#### **1.4. КВАЗИСТАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

**Квазистатический процесс.** Подробное изучение обстановки, складывающейся в условиях неравновесного взаимодействия системы с окружающей средой, позволяет оценить необычайную сложность возникающих при этом явлений. Система проходит через неравновесные состояния, ко-

торым отвечают сложные нестационарные поля физических переменных. Вопрос о поведении системы в этих условиях получает смысл задачи о ходе процесса во времени. Такого рода задача не может быть решена средствами термодинамики и в термодинамике не рассматривается. В этой связи необходимо, однако, с возможной отчетливостью установить, что всякое изменение состояния системы есть проявление неравновесности. Но содержание термодинамики составляют такие проблемы, изучение которых необходимым образом связано с рассмотрением изменений состояния системы. Создается своеобразная трудность (впрочем, в некотором смысле типичная для теоретической физики), которая, как известно, разрешается с помощью понятия о *квазистатическом процессе*.

Понятие квазистатического процесса основано на представлении о конечном изменении состояния как о результирующем эффекте, обусловленном действием ряда последовательных малых внешних возмущений. Идея такого представления подготовлена всем предшествующим рассмотрением природы взаимодействия системы с окружающей средой. Действительно, если из-за изменения внешних условий на контрольной поверхности появляются малые разности потенциалов, то это может вызвать лишь незначительные отклонения от равновесия. Отклонения эти в свою очередь приведут к возникновению процессов перераспределения, направленных на восстановление равновесия. Поэтому первоначально созданные разности, которые являются первичной причиной процесса, определяют собой порядок возможных отклонений от равновесных значений. Следовательно, если внешние изменения происходят настолько медленно, что процессы внутренней стабилизации их опережают (т. е. время релаксации внутренних неоднородностей мало в масштабе, характерном для развития процесса), то состояние системы в произвольно выбранный момент времени будет сколь угодно мало отличаться от состояния равновесия. Правда, при малых нарушениях равновесия процессы восстановления будут отличаться небольшой интенсивностью. Но весьма часто можно считать (и опыт подтверждает законность такого предположения), что внешние изменения совершаются достаточно медленно и соответственно внутри системы не происходит накопления отклонений от однородного распределения потенциалов.

Таким образом, мы приходим к представлению о квазистатическом процессе как о последовательной смене



равновесных состояний, т. е. как о равновесном процессе. Этим представлением разрешается внутреннее противоречие, присущее столь необходимому для термодинамики понятию о равновесном изменении состояния, которое лежит в основе всех количественных выводов термодинамики. Вопрос о критериях фактической квазистатичности, т. е. о тех признаках, на основании которых можно судить о допустимости исследования данного конкретного процесса как квазистатического, имеет важное значение для практических приложений термодинамики. Для нас он не является существенным.

Квазистатический процесс обладает важным свойством *обратимости*. Здесь с помощью этого термина мы хотим выразить только то замечательное обстоятельство, что в условиях квазистатического процесса малая вариация внешних условий может привести к его обращению (изменению его направления). В дальнейшем выяснится, что с квазистатичностью процесса связаны и другие важные свойства. Равным образом будет развито и получит более глубокий смысл понятие обратимости.

**Преобразование взаимодействий.** Теперь становится возможной постановка вопроса о взаимной связи между воздействиями различного рода. Невозможно переоценить значение этого вопроса, который вводит нас в круг наиболее важных и общих идей термодинамики

Легко уяснить себе во всех подробностях картину развития квазистатического процесса в простейшем случае системы с одной степенью свободы. Процесс выражается в непрерывном изменении единственной координаты, значениям которой отвечают последовательные равновесные состояния системы. Непрерывным образом изменяется также потенциал, который в этом случае является функцией одной только переменной (и именно соответствующей ему координаты). Восстановление первоначального состояния системы может быть осуществлено одним только способом — *непосредственным обращением* процесса. При этом система проходит в обратной последовательности весь ряд равновесных состояний.

Изменение состояния системы связано с сопутствующими изменениями в окружающей среде. Для системы с одной степенью свободы это — изменения одного определенного рода. Изменения, возникшие при прямом процессе, постепенно снимаются при его обращении. После восстановления первоначального состояния системы никаких изменений в окружающей среде не остается, так что вообще

нельзя обнаружить каких-либо следов происшедшего процесса (и, следовательно, нет признаков, по которым можно было бы заключить, что имел место какой-то процесс). При повторных процессах в точности и во всех подробностях будет воспроизводиться та же картина изменений состояния системы и окружающей среды. Квазистатические процессы, возможные в случае системы с одной степенью свободы, во всех отношениях определяются ее начальным состоянием.

Значительно более сложным образом складываются условия, если система, совершающая квазистатический процесс, обладает не одной, а несколькими (двумя или больше) степенями свободы. Пусть, как и в предыдущем случае, процесс вызывается каким-либо одним воздействием и первоначально выражается в изменении одной координаты. Однако это сразу же должно привести к изменению всех потенциалов (так как каждый из них является функцией всех координат, в том числе и данной) и, следовательно, к возникновению взаимодействий, соответствующих другим степеням свободы. Происходит общее изменение состояния системы — все координаты состояния начинают изменяться. Но это означает, что для квазистатичности процесса необходима равновесность всех взаимодействий.

Отсюда в свою очередь следует, что изменение состояния системы должно сопровождаться разнородными изменениями в окружающей среде в соответствии с числом и родом степеней свободы системы.

Для дальнейшего весьма существенны некоторые следствия из того факта, что состояние системы определяется несколькими (двумя или больше) независимыми переменными. Сообщая координатам произвольно выбранные приращения, т. е. подвергая систему различным воздействиям окружающей среды, мы можем, очевидно, перевести систему из данного состояния в самые различные смежные состояния. Квазистатические процессы, возникающие при вполне определенном начальном состоянии системы, могут весьма сильно различаться между собой. Ясно, что разным процессам соответствуют и различные изменения в окружающей среде. В противоположность предыдущему восстановление начального состояния системы не требует обращения процесса. Вполне возможно (и при этом бесчисленным множеством способов) вернуть систему в первоначальное состояние через ряд промежуточных неповторяющихся состояний. Такого рода процессы, на-

чалом и концом которых являются одни и те же состояния, называются *круговыми*.

Чрезвычайно важно, что изменения, возникающие в окружающей среде, не исчезают по окончании кругового процесса; и хотя по состоянию системы вообще невозможно установить, что в ней происходили какие-либо изменения, в окружающей среде сохраняются следы происходившего процесса. Поэтому следствием периодического повторения кругового процесса неизбежно является накопление изменений в окружающей среде. Значение этого результата станет для нас ясным, если мы примем во внимание, что остающиеся изменения разнородны и, следовательно, накопление их есть по существу превращение изменений одного рода в изменения другого рода.

В этом смысле систему можно рассматривать как качественно преобразующую связь между различными элементами окружающей среды, взаимодействующими с системой.

Подводя итоги, отмечаем, что, обсуждая проблему взаимодействия системы и окружающей среды, мы стремились придать анализу количественный характер. С этой целью были введены две величины: координата состояния в качестве количественной меры изменений, происходящих в системе под влиянием внешних воздействий, и потенциал, характеризующий как условие равновесия, так и направление процесса при нарушении равновесия. С помощью этих величин оказалось возможным построить такие важные и не очень простые понятия, как равновесное состояние и равновесный процесс. Надо, однако, отдавать себе отчет в том, что до тех пор, пока не установлен определенный принцип выбора тех физических величин, которые способны выполнять функции координат и потенциалов, рассматриваемый метод исследования взаимодействий по существу остается общей схемой, не допускающей реального применения. Между тем продвижение в этом направлении невозможно без решения другого важного вопроса — о количественной мере воздействий. Потребность в мере взаимодействий с очевидностью проявляется уже в связи с только что установленным фактом взаимного превращения разнородных изменений. Итак, возникает важнейшая проблема создания рационального метода количественной оценки взаимодействий. Очевидно, между этой мерой и величинами, характеризующими взаимодействия, — координатой и потенциалом — должно быть установлено разумное соответствие.

К рассмотрению всего круга намеченных здесь вопросов и надлежит теперь перейти. Целесообразно, однако, предварительно условиться относительно основной математической символики и терминологии.

### 1.5. ОСНОВНЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СИМВОЛЫ И ТЕРМИНЫ. ПРОСТРАНСТВО СОСТОЯНИЙ

Символы и термины. Все последующее относится исключительно к равновесным состояниям и соответственно квазистатистическим процессам.

Пусть число степеней свободы есть  $n$ . Принимаем обозначения: для координат состояния —  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ; для потенциалов —  $P_1, P_2, \dots, P_n$ .

Заданной совокупности значений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  отвечает определенное состояние. Условимся называть состояние, определенное фиксированной совокупностью значений  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , состоянием  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Переход системы из состояния  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$  в состояние  $(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots, x_n + dx_n)$  будем называть *элементарным процессом*. *Конечный процесс* соответствует переходу из состояния  $(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)$  в состояние  $(x''_1, x''_2, \dots, x''_n)$ . Всякий конечный процесс может быть представлен как последовательная совокупность элементарных процессов. Приращения  $dx_1, dx_2, \dots, dx_n$  независимы друг от друга. Выбором приращений определяется вид элементарного процесса, которым система переводится из данного состояния в состояние, с ним смежное. Некоторые из величин  $dx_k$  могут быть равны нулю. Мы будем говорить в таких случаях, что система изолирована от воздействия соответствующих потенциалов  $P_k$  и лишена (временно) степеней свободы данного рода.

Величины  $x_k$  и  $P_k$  связаны между собой уравнениями вида

$$P_k = P_k(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad k=1, 2, \dots, n. \quad (1.1)$$

Вид функций  $P_k$  зависит от физических свойств системы. Однако относительно всех функций независимо от их вида можно утверждать, что любая из них есть функция однозначная.

Условия равновесности взаимодействия записываются в форме

$$P_k^{(e)} = P_k^{(o)}, \quad (1.2)$$

где индексами вверху отмечены внешние (соответственно

внутренние) потенциалы. Разность потенциалов (на контрольной поверхности) определяется в виде

$$\Delta P_k = P_k^{(e)} - P_k^{(i)}. \quad (1.3)$$

Условие квазистатичности процесса выражается соотношением

$$P_k^{(e)} = P_k^{(i)} (1 \pm \varepsilon_k), \quad (1.4)$$

где  $\varepsilon_k = \Delta P_k / P_k^{(i)}$  — весьма малая величина ( $\varepsilon_k \ll 1$ ). Из (1.4) видно, что небольшое относительное изменение внешнего потенциала является достаточным для обращения процесса (т. е. изменения его направления на обратное).

Если разность потенциалов соизмерима с их абсолютным значением ( $\varepsilon_k \approx 1$ ), то равновесие нарушается. Процесс приобретает *нестатический* характер, и в системе устанавливается сложное (неоднородное) распределение потенциалов.

Уравнения системы (1.1) связывают между собой переменные двух категорий общим числом  $2n$  ( $n$  координат и  $n$  потенциалов). Объединим эти разнородные переменные под общим названием *параметров состояния* системы (разумеется, здесь переменные  $P_k$  суть внутренние потенциалы  $P_k^{(i)}$ ). Параметры  $x_k, P_k$ , отмеченные одинаковыми индексами (отвечающие одной и той же степени свободы), будем именовать *взаимно сопряженными*.

**Пространство состояний.** Следующие геометрические образы окажутся полезными и в дальнейшем. Будем рассматривать параметры состояния как декартовы координаты точек пространства  $N = 2n$  измерений. Условимся для краткости называть это пространство пространством  $S_N$ . Очевидно, каждому состоянию системы отвечает определенная точка пространства  $S_N$ . Физически возможные состояния подчинены особому рода ограничениям, выраженным уравнениями (1.1). Число этих уравнений равно  $n$ . Следовательно, множество точек, отвечающих физически возможным состояниям системы, образуют пространство  $n$  измерений — пространство  $S_n$ . Если отметить точки, отвечающие предельным реализуемым значениям параметров, то построенное таким образом геометрическое место явится границей области фактически осуществимых состояний системы. Между множеством точек, образующих эту ограниченную пространственную область, и множеством реально возможных состояний системы существует взаимно однозначное соответствие. В этой связи мы будем говорить

о *точках, отображающих состояние системы*, или, короче, об *отображающих (фигуративных) точках*.

Итак, мы пришли к понятию *пространства состояний*. В этом пространстве состояния отображаются точками, квазистатические процессы — линиями. *Линия процесса*, вообще говоря, может пройти через любые точки области физически осуществимых состояний системы. Однако если процесс подчинен каким-либо специальным условиям, то этим дополнительно ограничивается то геометрическое место, которое может быть покрыто отображающей точкой при ее виртуальных перемещениях.

**Ограничительные условия.** Ограничительные условия, наиболее простые по содержанию, но вместе с тем и наиболее характерные, аналитически выражаются в форме уравнений

$$z_k = \text{const}, \quad (1.5)$$

где под  $z_k$  понимается один из взаимно сопряженных параметров (координата  $x_k$  или потенциал  $P_k$ ). Каждому из уравнений (1.5) в пространстве  $S_n$  отвечает некоторая гиперповерхность  $n-1$  измерений. Условимся называть геометрическое место, так определенное, *гиперповерхностью* (или просто *поверхностью*) *постоянного*  $z_k$ . Придавая постоянной в правой части (1.5) различные значения, мы получаем семейство однопараметрических гиперповерхностей (параметром служит величина, определенная уравнением). Линия процесса, подчиненного условию (1.5), на всем своем протяжении должна совмещаться с той гиперповерхностью, на которой лежит фигуративная точка начального состояния. Переход с одной гиперповерхности на другую без нарушения ограничительного условия невозможен. Поэтому если однажды нарушение было допущено, то для возвращения системы в начальное состояние необходимо вторичное (компенсирующее) нарушение. Этими соображениями в достаточной мере объясняются те требования, которым надо удовлетворить для того, чтобы изменение состояния, подчиненное специальному условию типа (1.5), могло иметь характер кругового процесса.

Уравнение (1.5) объединяет два рода ограничительных условий, которые во многих отношениях формально тождественны, но глубоко различны по своему физическому смыслу. Условие

$$x_k = \text{const} \quad (1.5')$$

непосредственно означает постоянство некоторой координаты

наты состояния, но по своему физическому содержанию оно выражает тот факт, что система изолирована от соответствующего воздействия окружающей среды. Этим ограничением уничтожается одна из степеней свободы системы в том строгом и точном понимании этого термина, которое мы подробно обосновали ранее. Простейшим примером изменения системы, удовлетворяющего (1.5'), является процесс, совершаемый системой при постоянном объеме, — *изохорный* процесс.

В противоположность этому уравнение постоянства потенциала

$$P_k = \text{const} \quad (1.5'')$$

означает, что взаимодействие данного рода имеет место, но подчинено специальному требованию. Истолкование этого уравнения как свидетельства уничтожения одной степени свободы имеет совершенно иной, в значительной мере условный смысл. Простейшим примером этого случая является процесс при постоянном давлении — *изобарный*. Уравнениям (1.5') и (1.5'') отвечает существенно различный характер сопряжения системы с окружающей средой.

Важное значение имеют также ограничительные условия, выражаемые уравнениями вида

$$F(z_1, z_2, \dots, z_n) = \text{const}. \quad (1.6)$$

Этим уравнениям отвечают гиперповерхности постоянного  $F$ , и, следовательно, здесь мы имеем дело с совершенно иным типом определения условий взаимодействия системы с окружающей средой. Тем не менее все формальные выводы при соответствующем их понимании остаются в силе.

Заметим, что установленные здесь представления могут быть распространены на системы, состояниям которых отвечают сложные распределения потенциалов. В этом случае точки пространства  $S_n$  отображают состояние элементарных подсистем. Системе в целом — как совокупности подсистем — отвечает пространство более высокого числа измерений. Эти соображения относятся в одинаковой мере к сложным стационарным и мгновенным неравновесным состояниям.

Вернемся к основной нити нашего исследования. Нам предстоит рассмотреть круг очень непростых вопросов принципиального содержания. Поэтому разумно, чтобы по возможности не вносить дополнительных осложнений,

ограничить рассмотрение (по крайней мере, в начальной его стадии) рамками равновесных состояний и квазистатических процессов. Это ограничение мы принимаем.

## Глава вторая

### ВАЖНЕЙШИЕ ЗАКОНЫ И СООТНОШЕНИЯ

#### 2.1. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. КОЛИЧЕСТВО ВОЗДЕЙСТВИЯ

**Содержание задачи.** Система в процессе претерпеваемых ею изменений взаимодействует с окружающей средой. Взаимодействие это проявляется в том, что и в окружающей среде возникают характерные изменения, которые естественным образом сопоставляются изменениям самой системы. Однако если система совершает круговой процесс, то всякие изменения в ней исчезают. В противоположность этому изменения в окружающей среде могут сохраниться. Явление в целом сводится к образованию этих остающихся изменений, которые, следовательно, должны рассматриваться как совокупность взаимно обусловленных эффектов. Таким образом, изменения, возникающие в окружающей среде при круговом процессе, могут быть сопоставлены только друг другу. В этом смысле мы говорим о взаимном преобразовании взаимодействий.

Система, совершающая круговой процесс, играет роль «орудия» преобразования, которое временно вводится в действие.

Мы ставим своей целью изучение законов взаимного преобразования разнородных взаимодействий. В качестве основы для рассмотрения столь общей и сложной проблемы мы принимаем *закон сохранения и превращения энергии*. Этот универсальный закон, являющийся одним из краеугольных камней всего естествознания, содержит весь объем знаний, необходимых для внесения полной ясности в интересующую нас проблему. Существо задачи, стоящей перед нами, заключается в том, чтобы выделить эти знания как определенную систему идей и, сохраняя присущую им широкую общность, привести их в согласие с термодинамическим пониманием проблемы, выразить их в специфических понятиях термодинамики. В этом смысле можно сказать, что задача сводится к установлению термодинамической формы закона сохранения энергии.



**Внутренняя энергия.** Энергетическая концепция акта взаимодействия системы с окружающей средой выражается в интерпретации его как процесса обмена энергией между системой и некоторым внешним источником. При этом в соответствии с особенностями термодинамического метода рассмотрения сам источник остается вне поля зрения, во всех количественных соотношениях его доля участия в обмене энергией определяется через то воздействие, посредством которого осуществляется процесс. Таким образом, взаимодействие получает дополнительный смысл понятия, характеризующего форму обмена энергией. Соответственно количественная мера воздействия, испытываемого системой со стороны окружающей среды, должна быть построена так, чтобы ею непосредственно определялось количество энергии, получаемой системой извне. Примем для этой меры наименование *количество воздействия*. Для энергии системы с целью противопоставить ее внешним энергетическим эффектам введем понятие *внутренняя энергия*. Теперь итог изложенного можно коротко сформулировать следующим образом: любое взаимодействие имеет своим необходимым следствием изменение внутренней энергии системы на величину, равную количеству воздействия.

Для всего последующего чрезвычайно существенно, что в любом данном состоянии системы ее внутренняя энергия может иметь только одно определенное значение. Иными словами, внутренняя энергия системы вполне определяется заданием ее состояния. Но в свою очередь определить состояние системы — это значит задать значения всех ее координат состояния. Таким образом, внутренняя энергия системы есть однозначная функция ее координат состояния. Если примем для внутренней энергии обозначение  $U$ , то будем иметь

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

или сокращенно

$$U = U([x_k]), \quad (2.1)$$

где  $[x_k] \equiv x_1, x_2, \dots, x_n$  означает все  $x_k$ .

В состоянии  $(x'_1, x'_2, \dots, x'_n) \equiv ([x'_k])$ , или кратко в состоянии 1, внутренняя энергия имеет значение  $U_1 \equiv U([x'_k])$ . Соответственно  $U_2 \equiv U([x''_k])$ , и вообще  $U_i \equiv U([x^{(i)}_k])$ . Изменение внутренней энергии в процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 определится в виде

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 = U([x''_k]) - U([x'_k]). \quad (2.2)$$

Ясно, что величина, определяемая как разность значений внутренней энергии системы в ее конечном и начальном состояниях, не может зависеть от того, через какие промежуточные состояния система проходила. Следовательно, для изменения внутренней энергии существенно только, из какого начального состояния процесс начался и в каком закончился; вид процесса никакой роли не играет. Совершенно очевидно, что для кругового процесса (конечное состояние совпадает с начальным) изменение внутренней энергии равно нулю.

В случае элементарного процесса перехода системы из состояния  $([x_k])$  в состояние  $([x_k + dx_k])$  изменение внутренней энергии определится как дифференциал функции  $U$ . По правилам определения дифференциала функции многих переменных будем иметь

$$dU = \sum_{k=1}^n (\partial U / \partial x_k)_{x_i} dx_k, \quad (2.3)$$

где индексом  $x_i$  отмечено, что при дифференцировании все остальные, кроме  $x_k$ , координаты ( $i \neq k$ ) следует считать постоянными. Частная производная  $(\partial U / \partial x_k)_{x_i}$  имеет про-

стой физический смысл — она характеризует интенсивность изменения внутренней энергии при изменении соответствующей координаты. Ее значение зависит, очевидно, от состояния системы. Каждое из слагаемых под знаком суммы определяет собой тот вклад в общее изменение внутренней энергии, который обусловлен изменением данной координаты. Не нуждающееся в каких-либо пояснениях соотношение

$$\int_{[x'_k]}^{[x''_k]} dU \equiv \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

в условиях кругового процесса переходит в

$$\oint dU = 0, \quad (2.4)$$

где символ  $\oint$  показывает, что интеграл берется для кругового процесса.

**Количество воздействия.** Элементарные изменения внутренней энергии непосредственно могут быть поставлены в связь с соответствующими количествами воздействия. Если количество воздействия рода  $k$ , соответствующее эле-

ментарному процессу, обозначить  $dQ_k$ , то, очевидно, должно быть  $(\partial U / \partial x_k)_{x_1} dx_k = dQ_k$  и соответственно

$$dU = \sum_{k=1}^{k=n} dQ_k. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) заслуживает внимательного рассмотрения. Сумма  $\sum_1^n dQ_k$  определяет полное количество энергии, переданной системе при элементарном процессе. Энергия передается в форме разнородных воздействий, каждому из которых отвечает одно из слагаемых  $dQ_k$ . Однако между изменением внутренней энергии  $dU$ , с одной стороны, и величинами  $dQ_k$ , с другой, не существует взаимно однозначного соответствия: данной совокупности  $dQ_k$  отвечает одно вполне определенное значение  $dU$ , но заданное изменение внутренней энергии  $dU$  может быть реализовано в форме самых различных комбинаций величин  $dQ_k$ . Для конечного процесса (2.5) примет вид

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \sum_1^n \int_1^2 dQ_k$$

Энергия  $\Delta U$  может быть распределена самым разным образом между отдельными слагаемыми (включая обращение некоторых из них в нуль). Поэтому при осуществлении кругового процесса состав суммы на прямой ветви 1—2 отнюдь не предопределяет значений слагаемых на обратной ветви 2—1. Но это означает, что для процесса в целом отдельные слагаемые вовсе не обязаны обращаться в нуль, хотя сумма их должна равняться нулю. Таким образом, имеем

$$\oint dQ_k \neq 0 \quad \text{и} \quad \sum_1^n \oint dQ_k = 0. \quad (2.6)$$

Равенство (2.6) ни в какой мере не является тривиальным тождеством (что имело бы место, если бы отдельные слагаемые обращались в нуль). Это — уравнение, имеющее глубокий физический смысл: в нем в самой общей форме выражено ограничение, которому подчинены все реально возможные взаимодействия.

Тот факт, что отдельные количества воздействия, соответствующие круговому процессу, не обращаются в нуль, не является для нас неожиданным — он находится в полном согласии с ранее установленным представлением об изменениях, остающихся в окружающей среде по

окончании кругового процесса в системе с несколькими степенями свободы. Именно сопоставление этих исчезающих изменений привело к идее о взаимном преобразовании разнородных взаимодействий. Теперь эта идея, вначале неизбежно качественная по своему содержанию, приобретает строгую количественную определенность — взаимная преобразуемость возникающих эффектов характеризуется не только их взаимной обусловленностью, но и точной количественной взаимной компенсацией.

Итак, процесс преобразования имеет своим следствием качественные изменения взаимодействий (т. е. изменение их рода) при полной неизменности с количественной стороны.

**Функция точки и функция линии.** В математическом аспекте условие  $\oint dQ_k \neq 0$  означает, что в одном отношении существует глубокое различие свойств количества воздействия и внутренней энергии: в противоположность внутренней энергии количество воздействия не является функцией координат системы, так как для любой функции  $f([x_k])$  по определению должно быть  $\oint df([x_k]) = 0$ . Следовательно, невозможно построить такую функцию координат состояния, которая определяла бы собой количество воздействия. Легко уяснить себе физический смысл этого факта. Элементарное количество воздействия представляет собой произведение двух сомножителей, из которых  $(\partial U / \partial x_k)_{x_1}$  определяется состоянием системы, а  $dx_k$  всецело зависит от вида процесса. Поэтому количество воздействия, соответствующего переходу системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2, равного  $\int_1^2 dQ_k = \int_1^2 (\partial U / \partial x_k)_{x_1} dx_k$ , становится известным лишь при

том условии, что заданы не только начальное состояние 1 и конечное 2, но и все промежуточные состояния. Формально это выражается в том, что интеграл получил бы определенное значение, если бы подынтегральное выражение  $(\partial U / \partial x_k)_{x_1}$  было задано как функция независимой переменной  $x_k$  на всем интервале изменения аргумента от  $x'_k$  до  $x''_k$ . Из сказанного следует, что невозможно представить количество воздействия, соответствующего конечному процессу, в форме какой бы то ни было функции координат состояния системы, а элементарное количество воздействия — в форме дифференциала этой функции. Полезно дополнить эти рассуждения рассмотрением обсуж-

даемого вопроса в пространстве состояний  $S_N$  (напомним, что мы условились рассматривать состояния как равновесные, а процессы — как квазистатические).

Каждая точка пространства отображает некоторое состояние системы. Ей можно, следовательно, сопоставить единственное значение внутренней энергии, определяемое как значение функции  $U = U([x'_k]) = U$ , где  $x'_k$  — координаты выбранной точки. Процесс изменения состояния системы отобразится линией, проходящей через точку 1. Отметив на линии точку 2, мы фиксируем новое состояние системы, в которое она переводится рассматриваемым процессом. При этом происходит изменение внутренней энергии, определяемое как  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Точки 1 и 2 могут быть соединены бесчисленным множеством разных линий, каждой из которых соответствует конкретный частный случай перехода системы из состояния 1 в состояние 2. Во всех без исключения случаях для определения  $\Delta U$  остается в силе то же самое уравнение.

Переходя к анализу свойств количества воздействия, отметим, что для элементарного процесса (который отображается элементом линии  $dl$ ) эта величина, как уже было сказано, представляется в виде произведения сомножителей  $(\partial U / \partial x_k)_{x_i}$  и  $dx_k$ . Первый из них в каждой точке

пространства  $S_N$  имеет вполне определенное значение. Напротив, второй — составляющая вектора  $dl$  в направлении оси  $x_k$  — должен зависеть от конфигурации кривой. Поэтому изменение количества воздействия с необходимостью будет определяться заданием не отдельных точек, а линий в целом. В этом смысле можно противопоставить друг другу внутреннюю энергию и количество воздействия как *функцию точки* и *функцию линии*. Таким образом, если мы естественно устанавливаем прямое соответствие между внутренней энергией и дискретными точками, то в отношении количества воздействия это полностью исключено — количество воздействия может быть непосредственно связано только с линией процесса.

**Терминология и символика.** Существенное различие свойств внутренней энергии и количества воздействия должно найти отражение как в словоупотреблении, так и в математической символике. Понятие внутренней энергии должно быть связано с состоянием системы. Поэтому правильное говорить о внутренней энергии системы в данном ее состоянии, об изменении (возрастании, убывании) внутренней энергии при изменении состояния системы и т. п.

Понятие количества воздействия может быть поставлено и связь только с процессом изменения состояния системы. Поэтому любые выражения, построенные по типу рассмотренных, здесь совершенно неприменимы.

В этом случае следует говорить о подводе к системе (отводе от системы) количества воздействия данного рода в ходе процесса, об отсутствии взаимодействия данного рода в исследуемом процессе. Фраза «увеличение количества воздействия, содержащегося в системе» полностью лишена смысла. В отличие от этого совершенно правильно изложена следующая мысль: количество воздействия, полученное системой, увеличилось из-за изменения условий ее взаимодействия с окружающей средой. Заметим, что выражение «количество внутренней энергии, отведенной в окружающую среду» не лишено смысла, но построено неудачно. Внутренняя энергия, строго говоря, не «отводится» — уменьшение ее содержания в системе есть следствие процесса, совершающегося в форме соответствующего взаимодействия между системой и окружающей средой. Следовательно, было бы более точно говорить здесь об отводе количества воздействия.

Необходимо отметить, что вполне допустимы и общеупотребительны сокращенные выражения типа «обмен количеством воздействия данного рода» (вместо «обмен внутренней энергией в форме количества воздействия данного рода»), «источник количества воздействия данного рода» (вместо «источник внутренней энергии, отводимой в форме количества воздействия данного рода»); «выделение количества воздействия данного рода» (вместо «выделение внутренней энергии в форме количества воздействия данного рода») и т. п.

Обратимся к вопросу о математической символике. Применительно к внутренней энергии нами уже принята определенная система обозначений, достаточно простая и не требующая дополнительных пояснений. Но эта система не может быть использована для количества воздействий, так как она привязана к понятию состояния системы; здесь же требуется символика, соответствующая понятию процесса. Введем поэтому новый символ в виде короткой черты — дефиса, соединяющей цифры, которыми обозначены оба состояния — начальное и конечное. Условимся отмечать этим знаком все величины, относящиеся к процессу перехода системы из первого состояния во второе. Например, количество воздействия рода  $k$ , отвечающего процессу, которым система переводится из состояния 1 в состояние 2, запишется в виде  $Q_{k1,2}$ . Очевидно, знакомые уже нам соотношения можно переписать в таком виде:

$$\int_1^2 dQ_k = Q_{k1,2} \quad \text{и} \quad \Delta U = U_2 - U_1 = \sum_{k=1}^n Q_{k1,2}.$$

Конечно, можно было бы принять специальное обозначение и для элементарного количества воздействия с целью подчеркнуть, что эта величина не является дифференциалом функций координат состояния системы (например, ввести символ в виде буквы  $d$ , перечеркнутой поперечной чертой — «недифференциал»). Однако во избежание чрезмерного усложнения вида формул условимся сохранить обычное обозначение  $d$  для всех бесконечно малых величин, в том числе и тех, которые не являются функциями координат состояния.

## 2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМА ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

**Предварительные замечания.** Возвратимся к нашей основной задаче о термодинамической форме закона сохранения энергии. Теперь мы в состоянии более конкретно определить ее содержание. Очевидно, существо задачи заключается в том, чтобы найти форму представления изменения внутренней энергии через основные термодинамические переменные — координаты состояния и потенциалы взаимодействия. Несомненно, здесь нам удалось несколько продвинуться вперед — об этом свидетельствует уравнение (2.3), которым изменение внутренней энергии при элементарном процессе связывается с дифференциалами координат. Однако потенциалы в уравнении не представлены. Очевидно, именно в этом отношении следует развить полученный результат. Отметим следующее: дифференциалы координат входят в уравнение в составе производных  $(\partial U / \partial x_k)_{x_i}$  совместно с производными  $(\partial U / \partial x_k)_{x_i}$ , которые, как уже было отмечено, определяют собой интенсивность реакции системы (через изменение внутренней энергии) на внешнее воздействие. Вместе с тем, как было отмечено ранее, интенсивность воздействия естественно ассоциируется с величиной потенциала взаимодействия. Это наводит на мысль, что влияние потенциалов на изменение внутренней энергии в какой-то форме (пусть даже сильно опосредствованной) уже отражено в рассматриваемом уравнении. Разумеется, такого рода общими и неопределенными соображениями мы удовлетвориться не можем. Необходимо найти путь непосредственного включения потенциалов в уравнение, или, что по существу то же самое, установления прямой связи между потенциалами и соответствующими им производными от внутренней энергии по

координатам. Источником важных опорных точек, создающих определенную основу для решения поставленного вопроса, является механика.

Механические процессы вследствие их особой простоты и большой распространенности явились первой областью физических исследований. Фундаментальные факты и основанные на них понятия и законы, которые рассматривались нами до сих пор (состояние покоя; внешние воздействия как причины нарушения покоя; преобразуемость воздействий; количественная неизменяемость при качественном преобразовании воздействий), первоначально были установлены и изучены как категории чисто механические. Однако в ходе последующего развития физических знаний оказалось возможным достигнуть чрезвычайно широких обобщений, именно на этом основании все предшествующие рассуждения велись в самом общем виде. Для нас очень существенно, что вопрос о математической структуре количественной меры воздействия этим обобщением не охватывается (так как закон сохранения энергии справедлив самым общим образом совершенно независимо от того, как именно выражаются — через первичные переменные — величины, являющиеся инвариантами взаимного преобразования воздействий). Здесь необходимо внимательное рассмотрение проблемы в целом.

Предметом изучения в механике являются процессы изменения состояния системы в отношении расположения ее элементов (изменение конфигурации) и изменения скорости их перемещения в пространстве (изменение состояния движения). В дальнейшем будем различать эти две степени свободы системы как *деформационную* и *кинетическую*. Круг явлений, изучаемых механикой, представляется весьма ограниченным в сравнении с областью интересов термодинамики. Однако, не говоря уже о взаимных деформационно-кинетических преобразованиях, приходится констатировать, что в пределах одной только деформационной степени свободы возникающие изменения столь разнообразны по своему характеру, что создается необходимость в обобщении исходных понятий, а именно в переходе к обобщенным переменным: *обобщенной координате* и *обобщенной силе*.

**Закон сохранения работы.** Огромный путь развития — от закона рычага до уравнений аналитической механики, пройденный теорией преобразования деформационных взаимодействий, ознаменовался исключительным по своему научному значению достижением — установлением за-



кона сохранения работы. Было выяснено, что при всех без исключения физически возможных взаимных преобразованиях деформационных взаимодействий некоторая особая величина, названная работой, сохраняет неизменное значение. Для элементарных процессов эта величина определяется как произведение обобщенной силы на дифференциал координаты. Если ввести обозначения для обобщенной координаты  $x$ , для обобщенной силы  $Y$  и для работы  $L$ , то элементарная работа каждого данного вида  $i$  определится как  $dL_i = Y_i dx_i$ . Соответственно для работы

каждого процесса получим  $L_{i,2} = \int_{x_1}^{x_2} Y_i dx_i$ , причем  $\oint dL_i = \oint Y_i dx_i \neq 0$ . Наконец, вся совокупность работ разного вида должна удовлетворять условию

$$\sum \oint dL_i = 0. \quad (2.6')$$

Это соотношение может быть названо уравнением закона сохранения работы.

Внешнее сходство уравнений (2.6') и (2.6) бросается в глаза. Но это отнюдь не просто формальная аналогия. Здесь имеет место глубокая родственность обоих уравнений. Действительно, работа введена в качестве количественной меры деформационных взаимодействий, обладающей свойством инвариантности при всех их физически возможных преобразованиях. Но это означает, что она выполняет роль деформационного количества воздействия и уравнение (2.6') есть частный случай уравнения (2.6). Правда, неясным остается вопрос, совпадают ли знаки обеих величин, так как сопоставление уравнений дает основание утверждать тождество абсолютных значений величин, но не позволяет сделать никаких заключений относительно их знаков. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Из (2.5) следует, что величина  $dQ_k$  считается положительной, когда она подводится к системе из окружающей среды — внутренняя энергия возрастает за счет подвода количества воздействия извне. Работа считается положительной, если она совершается системой против сил окружающей среды — внутренняя энергия (которая в условиях чисто деформационного взаимодействия представляет собой потенциальную энергию системы) при этом убывает. Таким образом, для сопоставляемых величин приняты различные правила знаков. Следовательно, количество

воздействия и работа равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку. Если условиться, что индекс  $k$  отвечает деформационной степени свободы, то результат наших рассуждений можно свести к уравнению  $dL_k = -dQ_k$ . Аналогично надо положить  $Y_k = -P_k$ . Что касается обобщенной координаты, то, очевидно, она тождественно равна координате состояния. Отметим, что понятие работы настолько прочно закрепилось в науке, что применительно к деформационным взаимодействиям мы всегда в качестве количественной меры будем применять именно эту величину (всегда памятуя о правиле знаков).

**Структура выражения для количества воздействия.** Подводя итоги, отмечаем, что применительно к деформационным взаимодействиям вопрос о математической структуре количества воздействия решается вполне определенно: элементарное количество деформационного воздействия определяется в виде произведения потенциала взаимодействия на дифференциал координаты состояния. (В сущности произведение обобщенной силы на дифференциал обобщенной координаты было введено в науку в качестве физической величины особого рода — работы — именно потому, что, обладая свойством инвариантности по отношению к взаимным преобразованиям деформационных воздействий, оно является для них рациональной количественной мерой.) Однако совершенно неясно, возможно ли такое же представление в условиях взаимодействия другого рода. Заметим прежде всего, что для кинетической степени свободы можно на основании общих законов механики определить элементарное количество воздействия в форме произведения скорости (потенциала) на дифференциал количества движения (координаты). Можно также констатировать, что во всех случаях, когда взаимодействия данного рода (не механические) сопровождаются возникновением динамических эффектов (например, явления электрические, магнитные, поверхностные), на основании закона сохранения энергии удастся построить для количества воздействия выражения той же структуры ( $P_k dx_k$ ) из переменных соответствующего рода.

**Специфика термического взаимодействия; термические параметры состояния.** Термическое взаимодействие, представляющее для термодинамики исключительный интерес, оказывается в особом положении. Это взаимодействие не связано с какими бы то ни было динамическими эффектами, и прямой путь решения задачи о структуре выражения для количества воздействия (через определение работы),

основанный на применении закона сохранения энергии, для него закрыт. Складывается сложная ситуация, которую надо рассмотреть подробнее. Первостепенной важности факт, что термическим количеством воздействия является *количество теплоты* (т. е. физическая величина, уже прочно вошедшая в науку благодаря калориметрическим исследованиям), был окончательно установлен к тому времени, которое совпадает с начальной стадией развития термодинамики как самостоятельной системы научных знаний. Было бы неправильно думать, что вопрос о математической структуре выражения для количества теплоты (в том смысле, который соответствует только что изложенному) был сразу осознан как один из ключевых вопросов термодинамики и отчетливо сформулирован. Постановка этого вопроса обусловлена самой внутренней логикой развития идей термодинамики и сформировалась постепенно. Проблема оказалась чрезвычайно трудной. Различным ее аспектам посвящены замечательные исследования, оказавшие сильное влияние на процесс становления термодинамики и во многом определившие направление ее развития. В дальнейшем (гл. 5 и 10) мы подробно рассмотрим круг относящихся сюда вопросов и убедимся в том, что хотя проблема по своему содержанию выходит за пределы закона сохранения энергии, тщательный анализ результатов, полученных на основе этого закона, и рациональная их интерпретация позволяют получить достаточно полное и убедительное решение. Здесь же, чтобы не прерывать основную нить изложения, ограничимся краткими замечаниями общего характера.

В процессе развития термодинамики получено вполне определенное решение задачи о представлении элементарного количества теплоты в форме произведения термического потенциала на дифференциал термической координаты состояния. В отношении термического потенциала с самого начала было ясно, что он должен представлять собой температуру, так как наличие разности температур — условие, необходимое и достаточное для возникновения термического взаимодействия между системой и окружающей средой. Однако оставался нерешенным вопрос, от какого нуля должна отсчитываться температура. Этот вопрос оказался для термометрии совершенно новым, так как до тех пор она развивалась применительно к потребностям калориметрии и теории теплопроводности (достигших к этому времени сравнительно высокого уровня развития), для которых существенна только разность темпе-

ратур и вопрос о начале отсчета вообще не стоит. Теперь же речь шла об определении температуры, которая входит в выражение для количества теплоты в качестве множителя. Исследование вопроса показало, что температура, являющаяся термическим потенциалом, — *абсолютная температура* — должна отсчитываться по идеально-газовой шкале (т. е. она совпадает с температурой, входящей в уравнение состояния идеального газа, см. § 3.1).

Если абсолютная температура определена правильно, то частное от деления на нее элементарного количества теплоты должно представлять собой дифференциал некоторой функции параметров состояния системы конкретно того состояния, которому отвечает данное значение температуры. Это решающий пункт всего исследования — бесконечно малая величина, являющаяся дифференциалом функции, обладает определенными свойствами, наличие или отсутствие которых допускает экспериментальную проверку. Решение доведено до конца. Весь более чем столетний опыт применения термодинамики свидетельствует о правильности полученного решения. Функция, определенная как термическая координата состояния, вошла в науку под названием *энтропия*. Таким образом, термической степени свободы соответствуют параметры — энтропия и абсолютная температура<sup>1</sup>.

Подводя итоги, отмечаем, что в качестве весьма правдоподобной, естественно возникающей по аналогии гипотезы принимается идея существования термической координаты состояния — энтропии. Это влечет за собой признание факта существования потенциала термического взаимодействия — абсолютной температуры (которая не может быть непосредственно поставлена в связь с практически применяемой эмпирической температурой). Разумеется, принятая гипотеза подлежит последующей апробации.

**Термодинамическая форма уравнения сохранения энергии.** Итак, можно считать, что для равновесных взаимодействий справедливо уравнение

$$dQ_k = P_k dx_k. \quad (2.7)$$

Тем самым решается также вопрос о влиянии потенциала на интенсивность изменения внутренней энергии. Действительно, из сопоставления (2.7) с ранее полученным со-

<sup>1</sup> Абсолютная температура считается величиной существенно положительной во всех без исключения случаях. Все, что относится к системе с отрицательной абсолютной температурой, остается за пределами книги

отношением  $dQ_k = (\partial U / \partial x_k)_{x_i} dx_k$  следует

$$P_k = (\partial U / \partial x_k)_{x_i}. \quad (2.8)$$

Таким образом, система реагирует на внешнее воздействие изменением внутренней энергии тем сильнее (т. е. изменение внутренней энергии, отнесенное к единице изменения координаты состояния, тем значительнее), чем больше потенциал. Определение понятия потенциала взаимодействия — одной из основных термодинамических переменных — дополняется новой чертой.

Теперь основное уравнение для изменения внутренней энергии (2.5) может быть представлено в виде

$$dU = \sum_{k=1}^{k=n} P_k dx_k. \quad (2.9)$$

Мы пришли к уравнению закона сохранения энергии в термодинамической форме.

Для конечного процесса будем иметь

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \sum_{k=1}^{k=n} \int_1^2 P_k dx_k. \quad (2.9')$$

Для кругового процесса должно быть

$$\sum_{k=1}^n \oint P_k dx_k = 0. \quad (2.9'')$$

Это уравнение одновременно представляет собой закон сохранения энергии в применении к преобразованиям, остающимся в окружающей среде. Очевидно, оно является видоизмененной формой условия, ранее полученного в виде (2.6).

Быть может, здесь не бесполезно вернуться еще раз (но в несколько другой трактовке) к обоснованию того

факта, что выражение  $\int_1^2 P_k dx_k$  принадлежит к категории

величин, являющихся функцией линии (а не точки). Входящий под знак интеграла потенциал  $P_k$  есть функция всех координат состояния и, следовательно, при заданных значениях  $x_k$  может принимать любые значения, зависящие от поведения остальных координат. Поэтому интеграл получает определенные значения только при том условии,

если заданы не только пределы изменения  $x_k$ , но и все промежуточные значения  $P_k$ . Эту же мысль можно выразить иначе, отметив, что значение  $P_k$  не определяется однозначно заданием значения  $x_k$ , вследствие чего подынтегральное выражение не может быть представлено как дифференциал переменной интегрирования. При переходе к системе с одной степенью свободы положение коренным образом изменяется. Уравнение (1.1) преобразуется к виду  $P = P(x)$ , а (2.9'') вырождается в тривиальное тождество  $\oint P dx = 0$ . Легко понять, какими причинами обусловлен этот странный, на первый взгляд, результат (свидетельствующий о невозможности создать в окружающей среде остающиеся изменения). Интеграл  $\int P dx$  в силу уравнения (1.1) вполне определяется заданием пределов. Но в таком случае  $\int_1^2 P dx = - \int_2^1 P dx$ , или  $\int_1^2 P dx + \int_2^1 P dx = 0$ .

Но это значит, что изменения, возникающие при прохождении системой прямой ветви кругового процесса, уничтожаются при прохождении обратной ветви. Полезно иллюстрировать эти рассуждения рассмотрением их в пространстве  $S_N$ .

В простейшем случае системы, обладающей одной степенью свободы, пространство  $S_N$  вырождается в плоскость  $x, P$ . Квазистатический переход системы из состояния  $x'$  в состояние  $x''$  отображается плоской кривой 1—2 (рис. 2.1). Конфигурация кривой вполне определяется заданием начального и конечного состояний (т. е. координат  $x'$  и  $x''$ ); так как местоположение точек, отображающих промежуточные состояния, строго фиксировано уравнением (1.1). Круговой процесс, который может быть только результатом непосредственного обращения прямого процесса, отобразится налагающимися друг на друга отрезками кривых 1—2 и 2—1.

Если рассматривать элементы окружающей среды как структуры, однотипные с системой, и приписать им также одну степень свободы, то окажется возможным отобразить состояние элемента, приводимого в сопряжение с системой, точкой на плоскости  $P, x$ .

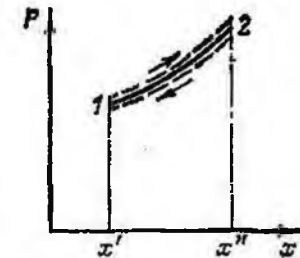


Рис. 2.1

Разумеется, в нашем рассмотрении «состояние» источника определяется не истинным значением его обобщенной координаты (этого значения мы не знаем, и знание его для нас совершенно бесполезно), а значением обобщенной координаты системы (конечно, в период ее сопряжения с данным источником). В соответствии со сказанным на рисунке показаны также точки, соответствующие потенциалам источников, которые взаимодействуют с системой. Положения этих точек и фигуративных точек системы различаются только тем, что при данном значении  $x$  первой из них отвечает ордината  $P(1 \pm \varepsilon)$ , а второй  $P$ . Количественно это различие столь мало, что точки надо считать совпадающими (величина  $\varepsilon$  настолько мала, что знак ее служит только качественным признаком направления взаимодействий). Совокупность фигуративных точек источников, приводимых последовательно в сопряжение с системой, образует непрерывную линию, которую условимся называть *линией состояния источников*. Качественно линии состояния источников, отвечающие процессам прямому и обратному, между собой различаются — кривая процесса лежит между ними. Однако количественно все три линии друг от друга неотличимы, и их надо считать совпадающими. Этими соображениями разъясняется точный смысл утверждения, что прямая и обратная ветви процесса могут быть осуществлены с помощью одной и той же совокупности источников.

Итак, пусть параметры системы суть  $x$  и  $P$ ; параметры взаимодействующего с ней источника  $x$  и  $P(1 \pm \varepsilon)$ . Элементарный процесс, происходящий в этих условиях, выразится в увеличении координаты системы на  $dx$ . Однако одновременно и в окружающей среде возникнут изменения и, как следует из закона сохранения энергии, именно такие, что координата источника уменьшится на ту же величину  $dx$ . На эту важную связь между внутренними и внешними изменениями мы уже обратили внимание раньше, отметив, что действие разности потенциалов проявляется как перераспределение некоторого субстрата (количественной характеристикой которого является координата  $x$ ). Придерживаясь прежней системы индексов, мы можем теперь написать  $dx^{(i)} \equiv dx$ ;  $dx^{(e)} \equiv -dx$  или  $dx^{(i)} + dx^{(e)} \equiv 0$ .

При обращении процесса потенциал источника будет  $P(1 - \varepsilon)$ . Соответственно получим

$$dx^{(e)} \equiv dx; dx^{(i)} \equiv -dx.$$

Как мы установили, допустимо считать, что система в обоих случаях взаимодействует с одним и тем же источником. Поэтому, действительно, при повторном взаимодействии первоначально созданное изменение «снимается».

### 2.3. РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**Особенности неравновесного взаимодействия.** До сих пор мы последовательно ограничивали себя изучением стационарных состояний и соответственно равновесных взаимодействий, вызывающих возникновение квазистатических процессов. Теперь поставим перед собой цель снять это ограничение. Попытаемся распространить полученные результаты на неравновесные — *нестатические* — процессы и, таким образом, установить соотношения, имеющие универсальный характер. В первую очередь надо внести некоторые уточнения, влекущие за собой существенные осложнения. Потенциалы, входящие в состав полученных уравнений, не отмечены индексом, определяющим их принадлежность к числу характеристик системы или окружающей среды. Это вполне естественно, так как в условиях равновесного взаимодействия нет надобности в такого рода уточнении. Однако по существу рассматривается изменение внутренней энергии системы при изменении ее состояния под влиянием воздействия окружающей среды, которое с количественной стороны характеризуется значением потенциала источника. Изменение состояния в свою очередь определяется приращением координаты системы. Именно через эти две величины выражается в общем случае количество воздействия. Между тем аппарат исследования, используемый нами, явным образом приспособлен к изучению поведения системы — вспомним, например, уравнения (1.1), (2.1), (2.3). Поэтому основными переменными, которыми можно непосредственно оперировать, являются параметры системы. Возникает очевидное противоречие, которое сразу же должно проявиться при попытке применить найденные соотношения в неравновесной ситуации. Рассмотрим этот вопрос глубже. Начнем с обсуждения простейшего случая системы, обладающей одной степенью свободы (это ограничение не влияет на общность полученных выводов и вместе с тем избавляет нас от необходимости отмечать каждый раз переменные индексом, определяющим род взаимодействия).

Итак, система, находящаяся в равновесном состоянии при заданных значениях параметров  $x$ ,  $P$  (индекс  $i$  опу-



скаем), испытывает элементарное воздействие со стороны внешнего источника, потенциал которого равен  $P^{(e)} = P + \Delta P$ . При этом внутренняя энергия системы изменится на величину, равную  $dU = P^{(e)} dx$ , где  $dx = -dx^{(e)}$ . Это уравнение справедливо самым общим образом независимо от того, является ли взаимодействие равновесным или неравновесным. Но система воспринимает количество воздействия при значении потенциала  $P$ . Поэтому представляем зависимость для  $dU$  в виде

$$dU = Pdx + \Delta Pdx = P(1 + \Delta P/P)dx.$$

Теперь различие реакции системы на внешнее воздействие в зависимости от его характера (равновесное, неравновесное) выражено явным образом и определено с количественной стороны в виде второго слагаемого в правой части уравнения. Весьма существенно, что это слагаемое при всех обстоятельствах является величиной положительной (как непосредственно следует из обязательного — по определению — совпадения знаков обоих сомножителей). Следовательно,  $dU > Pdx$ . Если для упрощения записи ввести обозначение  $\Delta Pdx \equiv D$ , где  $D$  — существенно положительная величина, то предыдущее уравнение переписывается в виде

$$dU = Pdx + D.$$

Условимся называть  $D$  *некомпенсированным* воздействием.

Ясно, что все эти рассуждения остаются в силе и в отношении системы с несколькими степенями свободы. Очевидно, в этом случае будем иметь

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k + \sum_{k=1}^n \Delta P_k dx_k. \quad (2.10)$$

или

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k + D, \quad (2.10')$$

где теперь  $D \equiv \sum_{k=1}^n D_k$  — существенно положительная величина.

Мы пришли к соотношениям совершенно нового типа. Следующие соображения с большой отчетливостью раскрывают их глубокое своеобразие. Величина  $dU$  сохраняет свой обычный смысл дифференциала функции состоя-

ния системы. Поэтому в новом состоянии равновесия она должна представлять собой сумму членов вида  $(\partial U / \partial x_k)_{x_l} dx_k$ . Легко понять, что уравнение (2.10') совместимо с этим требованием только при том условии, если слагаемое  $D$  также может быть представлено в форме аналогичной суммы. Но в таком случае уравнение (2.10') всегда приводится к виду

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k + \sum_{n+1}^r P_m dx_m. \quad (2.11)$$

Уравнения (2.10) и (2.11) — две различные формы представления изменения внутренней энергии при элементарном нестатическом процессе — различны не только по внешнему виду. Они отличаются друг от друга по объему и существу выражаемых ими знаний. Уравнение (2.10) по сути дела означает, что в условиях нестатического процесса уже нельзя (как это делается при равновесном взаимодействии) свести определение изменения внутренней энергии по заданному элементарному количеству воздействия к простому замещению потенциала окружающей среды через потенциал системы. Неравновесность взаимодействия проявляется в том, что выражение для изменения внутренней энергии в форме (2.9) должно быть дополнено существенно положительным слагаемым. Этот результат имеет ясный физический смысл. То изменение внутренней энергии системы, которое соответствует изменению координаты на  $dx_k$ , определяется только значением потенциала  $P_k$ , при котором внешнее воздействие воспринимается:  $(\partial U / \partial x_k)_{x_l} dx_k = P_k dx_k$ . Между тем количество воздействия, поступающее извне, равно  $P_k^{(e)} dx_k$ . Возникает дисбаланс:  $\Delta P_k dx_k \equiv D_k$ . Если  $\Delta P_k > 0$ , то эта доля внешнего воздействия, очевидно, должна быть усвоена системой (дополнительно к  $P_k dx_k$ ) в какой-то другой форме. Если  $\Delta P_k < 0$ , то внутренняя энергия должна уменьшиться на  $P_k dx_k$ , т. е. количество воздействия  $P_k dx_k$  должно быть передано в окружающую среду. Но соответствующий внешний источник в состоянии воспринять только количество воздействия  $P_k^{(e)} dx_k$ . Это означает, что разность количеств воздействия  $\Delta P_k dx_k$  не может быть выведена из системы. Следовательно, в условиях неравновесного взаимодействия в системе дополнительно к изменениям, обусловленным обменом между системой и окружающей средой количеством воздействия данного рода, должны иметь

место явления, связанные с усвоением системой некомпенсированного количества воздействия  $D_k = \Delta P_k dx_k$ . Таким образом, при нестатическом элементарном процессе система должна реагировать на внешнее воздействие рода  $k$  не только изменением внутренней энергии на величину  $(\partial U / \partial x_k)_{x_i} dx_k = P_k dx_k$ . Неизбежно должны возникнуть и другие энергетические эффекты, обеспечивающие ее возрастание на величину, равную некомпенсированной части воздействия.

Уравнение (2.10) определяет условия развития переходной стадии акта взаимодействия (т. е. смены сложных неравновесных состояний системы, в ходе которой происходит вырождение неоднородностей, вызванных внешним возмущением) только с количественной стороны. Но оно не выражает никаких знаний относительно внутренних тенденций, которыми определяется направление развития. В этом аспекте очень содержательным оказывается уравнение (2.11), которое относится к равновесному состоянию, наступающему после того, как полностью заканчиваются все релаксационные явления. Сравнительный анализ этого уравнения и уравнения (2.9), которое выведено применительно к равновесным взаимодействиям, приводит к некоторым очень существенным заключениям.

**Реакция системы на равновесные и неравновесные воздействия.** Пока исследование было ограничено рамками равновесных состояний и квазистатических процессов, не могло возникнуть никаких сомнений в том, что воздействию данного рода можно сопоставить только однородный с ним эффект («противодействие» того же рода). В этих условиях данному потенциалу противостоит потенциал, равный (точно или почти точно) ему и однородный с ним. При квазистатическом процессе действие потенциала данного рода не может вызвать непосредственно никаких других эффектов, кроме изменения соответствующей ему координаты. Поэтому если известен род воздействий, приложенных к системе извне, то тем самым определяется совокупность координат, существенных для возникающего квазистатического процесса. Эту важную особенность равновесных взаимодействий можно коротко охарактеризовать как полную определенность реакции системы на равновесное воздействие. Уравнение (2.9) находится в точном согласии с этими представлениями.

Рассматриваемое соответствие является взаимным — в обстановке квазистатического процесса внешнее воздей-

ствие неизбежно вызывает изменение соответствующей координаты и вместе с тем является единственной возможной причиной ее изменения. [Следует, впрочем, заметить, что это безоговорочно справедливо только по отношению к закрытой системе, т. е. к системе, оболочка (контрольная поверхность) которой непроницаема для субстанции, заполняющей ее и являющейся носителем свойств системы]. Поэтому при рассмотрении квазистатических процессов надлежит считать эквивалентными следующие условия:

$$dQ_k = 0 \text{ и } dx_k = 0 \text{ (т. е. } x_k = \text{const}).$$

Это означает, что изоляция системы от источников воздействия данного рода равноценна закреплению значения соответствующей координаты. Полагая  $dQ_k = 0$ , мы тем самым ограничиваем возможные перемещения фигуративной точки поверхностью  $x_k = \text{const}$ .

Иная, гораздо более сложная обстановка создается в условиях неравновесного взаимодействия. Здесь эффект, сопоставляемый данному потенциалу, уже нельзя свести к изменению одной только соответствующей координаты. При нестатических процессах за счет некомпенсированной части взаимодействий, вообще говоря, возникают изменения нового рода, именно это утверждается в конечном счете уравнением (2.11). Число и род обобщенных координат, определяющих новое равновесное состояние системы, не находятся в каком-либо однозначном соответствии с числом и родом внешних потенциалов, возбуждающих нестатический процесс. Мы могли бы сказать, что в условиях неравновесного взаимодействия пространство  $S_N$  превращается в пространство  $S_R$  более высокого числа измерений ( $R > N$ ). В этом смысле мы будем говорить также, что под влиянием неуравновешенных воздействий система получает новые степени свободы.

Итак, если система находится в неравновесном сопряжении с источником воздействия одного определенного рода, то возникают эффекты, характер которых в полном их объеме предвидеть невозможно: количество воздействия  $dQ_k$ , проникающее в систему извне, распределяется между основным слагаемым  $P_k dx_k$  и добавочными  $P_p dx_p$ ,  $P_q dx_q$ , ..., число и род которых непредсказуемы. Соотношение между основным и добавочными слагаемыми характеризует степень нестатичности процесса. Дальнейшее развитие процесса зависит от условий изоляции системы. Если возможность ее взаимодействий с окружающей средой,

отвечающих «новым» степеням свободы, исключена, то процесс в количественном отношении сводится к изменению внутренней энергии на  $dQ_k$  (величина  $dQ_k$  полностью «идет» на изменение внутренней энергии). Однако (и в этом заключается существенная особенность нестатических процессов) получающееся приращение внутренней энергии представляет собой разнородную по составу сумму. Изменение состояния системы происходит так, как если бы совершался квазистатический процесс под воздействием разнородных источников, передающих системе количества воздействия  $P_k dx_k, P_p dx_p, P_q dx_q, \dots$  Таким образом, тот факт, что по условиям изоляции исключается возможность взаимодействия какого-либо рода, еще не является гарантией неизменяемости соответствующих координат состояния. Если в противоположность предыдущему взаимодействия нового рода возможны, то возникает сложный процесс обмена между системой и окружающей средой. Ход этого процесса заранее совершенно неясен. Но, во всяком случае, можно утверждать, что после установления нового равновесного состояния системы в окружающей среде появятся разнородные изменения.

Резюмируя, констатируем, что возможность взаимного соответствия между воздействием и ответной реакцией системы (в том смысле, как это было установлено применительно к квазистатическому процессу) в условиях неравновесного взаимодействия исключается. Воздействие одного определенного рода способно вызвать в системе разнородные изменения. При этом возможно (для предельно нестатического процесса) и полное исчезновение основного слагаемого. Таким образом, при нестатических процессах величины  $dQ_k$  и  $dx_k$  вообще нельзя поставить в непосредственную связь друг с другом. Тем более их нельзя рассматривать как эквивалентные в установленном ранее смысле. В отличие от того, что имеет место при квазистатических процессах, частичная изоляция системы не ограничивает свободы перемещения фигуративной точки в пространстве  $S_N$  соответствующими поверхностями уровня.

Очень поучительным оказывается обсуждение вопроса о влиянии специфических свойств отдельных воздействий разного рода на развитие процесса в условиях равновесного и неравновесного взаимодействий. Здесь в первую очередь можно со всей определенностью установить, что для квазистатических взаимодействий характерно полное единообразие формы представления количественных свойств процесса совершенно независимо от рода взаи-

модействия. Закономерности, определяющие характер возникающих эффектов, отличаются отчетливостью и универсальностью. В отличие от этого при нестатических процессах специфика, присущая воздействиям разного рода, проявляется очень отчетливо в самом развитии процесса, который в разных случаях завершается формированием весьма несходных между собой конечных эффектов. Внимательное рассмотрение показывает, что все многообразие различных явлений имеет в своей основе в качестве первопричины две отличительные особенности воздействий разного рода: способность или неспособность, с одной стороны, к превращению (в своей некомпенсированной части) в воздействия другого рода и, с другой, — к возникновению из воздействий другого рода (за счет их некомпенсированной части). В соответствии с физической структурой системы эти особенности определяют ход процесса взаимодействия и в конечном счете — ее новое равновесное состояние.

#### 2.4. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ПРИНЦИП ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ

Односторонность неравновесных процессов преобразования. Весь располагаемый нами опыт свидетельствует о следующем. Среди всего множества взаимодействий разного рода совершенно особое место занимает термическое взаимодействие. Это взаимодействие отличается следующим замечательным свойством: при любых нестатических процессах сумма изменений термических координат состояния системы и взаимодействующих с ней источников всегда положительна. Это надо понимать в том смысле, что в условиях, когда термическое взаимодействие не совершается, термическая координата системы возрастает (при полной неизменяемости термических координат источников); при наличии же термического взаимодействия независимо от направления процесса алгебраическая сумма изменений координат системы и источников всегда больше нуля. Рассмотрим относящиеся сюда соображения подробнее.

Примем обозначения: для термической координаты состояния (энтропии)  $S$ , для термического потенциала (абсолютной температуры, коротко температуры)  $T$ ; для термического количества воздействия (количества теплоты)  $Q_T$ . Пусть термическое взаимодействие не имеет места — такой процесс называется *адиабатическим*. Для элементарного процесса это условие запишется в виде  $dQ_T =$

$\equiv 0$ , для конечного процесса перехода системы из состояния 1 в состояние 2  $Q_{1-2} \equiv 0$  (последнее условие является необходимым, но не достаточным для суждения об адиабатическом характере процесса, так как оно удовлетворяется также в условиях сбалансированного подвода и отвода теплоты на разных участках процесса). В отношении энтропии, если только процесс нестатический, с полной непреложностью независимо от каких бы то ни было приводящих обстоятельств при адиабатическом процессе должно выполняться требование  $dS > 0$ ;  $S_2 - S_1 \equiv \Delta S > 0$ . Тот факт, что в условиях неравновесного взаимодействия, не включающего в себя теплообмен, происходит возрастание энтропии системы, сам по себе не должен вызывать удивления — такого рода ситуация уже подробно обсуждена ранее в общем виде. Заслуживает внимания полная универсальность рассматриваемой тенденции. Опыт показывает, что энтропия возникает за счет некомпенсированной части любых воздействий, причем (по крайней мере в пределах того круга явлений, который будет предметом исследования в дальнейшем) некомпенсированная часть воздействий практически целиком превращается (непосредственно или проходя последовательно через воздействия другого рода) в теплоту. Таким образом, всегда  $\Sigma \Delta P_k dx_k = TdS$ .

Перейдем к рассмотрению неравновесного термического взаимодействия. При этом, чтобы не затемнять особенности изучаемого процесса другими эффектами, примем, что теплообмен не сопровождается какими-либо другими взаимодействиями. Итак, пусть происходит теплообмен между системой и источником, температура которого определена как  $T^{(e)} = T + \Delta T$  (индекс  $i$  опускаем). Полагаем  $\Delta T > 0$ .

Очень существенно, что неравновесность термического взаимодействия ни при каких обстоятельствах не может стать причиной возникновения эффектов другого рода. Некомпенсированная часть термического воздействия всегда воспринимается системой в виде некоторого дополнительного количества теплоты. Именно это свойство термического взаимодействия является первопричиной того факта, лежащего в основе всего учения о переносе теплоты, что при всех обменных процессах количество теплоты остается неизменным.

Элементарное количество термического воздействия определится в виде

$$dQ_T = T^{(e)} |dS^{(e)}| = T |dS^{(e)}| + \Delta T |dS^{(e)}|.$$

Легко понять физический смысл этого результата. Полное количество теплоты, полученной системой при необратимом процессе, состоит из двух слагаемых: первое определяет часть количества теплоты, соответствующую условиям равновесного процесса; второе (вспомним  $\Delta P_k dx_k \equiv D$ ) есть количество теплоты, обусловленное неравновесностью процесса.

Введя индексы  $r$  (от латинского *reversibilis* — обратимый) и  $ir$  (латинское *irreversibilis* — необратимый), имеем

$$T |dS^{(e)}| = TdS_r \text{ и } \Delta T |dS^{(e)}| = TdS_{ir}.$$

Таким образом,  $dQ_T = TdS_r + TdS_{ir} = TdS$ , где  $dS = dS_r + dS_{ir}$ , очевидно, есть полное изменение энтропии системы, включающее в себя приращение, обусловленное некомпенсированной частью взаимодействия.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что

$$|dS^{(e)}| \equiv dS_r,$$

т. е. элементарное изменение координаты источника соответствует только компенсированной части воздействия (иначе говоря, равновесному взаимодействию). Это, очевидно, находится в полном согласии с общим уравнением (2.11).

Особенность рассматриваемого частного случая взаимодействия заключается в том, что оба слагаемых являются воздействием одного и того же рода ( $m=k$ ).

Интересные результаты получаются при сопоставлении обоих слагаемых изменения энтропии. Введя понятие степени нестатичности процесса  $\Delta T/T$ , имеем  $dS_{ir}/dS_r = (dS + dS^{(e)})/|dS^{(e)}| = \Delta T/T$ , или в другой форме  $dS/dS_r = 1 + \Delta T/T$ .

Необходимо подчеркнуть, что все рассуждения остаются в силе и в том случае, если тепловоспринимающим элементом становится окружающая среда (источник превращается в сток), а теплоотдающим — система. Соответственно  $\Delta T = T - T^{(e)}$  и степень нестатичности принимает вид  $\Delta T/T^{(e)}$ .

Если процесс теплообмена усложнен одновременно происходящими воздействиями другого рода, то полученный результат должен быть усилен в соответствии с возрастанием энтропии под влиянием неравновесности всех этих воздействий. Принимая во внимание полученные соотно-



шения, сразу получаем для рассматриваемых условий

$$dS + dS^{(e)} = \frac{\Delta T}{T} \left[ dS^{(e)} \right] + \frac{\sum \Delta P_k dx_k}{T} = \frac{\Delta T}{T} \left[ dS^{(e)} \right] + \frac{\sum \Delta P_k dx_k}{T}.$$

Разумеется, такое же возрастание энтропии системы может быть осуществлено в условиях квазистатического процесса посредством присоединения дополнительных источников термического воздействия.

**Генерация энтропии и необратимость.** Теперь становится очевидной ограниченность ранее высказанной мысли о возможности представления акта взаимодействия как процесса перераспределения между системой и окружающей средой некоторого субстрата, имеющего в качестве количественной меры координату состояния. Применительно к термическому взаимодействию это справедливо только в условиях квазистатического процесса, когда действительно имеет место обмен энтропией без изменения ее количества. При неравновесном взаимодействии обмен энтропией неминуемо сопровождается ее возрастанием. Более того, количество энтропии увеличивается и при адиабатическом неравновесном процессе, т. е. при полном отсутствии обмена теплотой. Под влиянием неравновесности энтропия (перераспределяясь или не перераспределяясь) непрерывно возникает. Таким образом, в ходе любого нестатического процесса все время происходит *генерация энтропии* и тем интенсивнее, чем выше степень нестатичности процесса. Эффект генерации энтропии придает нестатическому процессу глубоко своеобразные черты. Одну из них рассмотрим в первую очередь. Неравновесное изменение состояния системы сопровождается непрекращающимся накоплением в ней энтропии, которая (это очень существенно) не заимствуется из каких-либо внешних источников, а возникает внутри самой системы. При желании вернуть систему в исходное состояние все это количество заново порожденной энтропии придется отвести в окружающую среду. Следовательно, после восстановления первоначального состояния системы условия в окружающей среде не будут восстановлены: в ней неизбежно окажется избыток энтропии. Этот важный факт создает основу для новой, более глубокой и существенно более содержательной концепции понятия обратимости. Ранее мы связывали понятие обратимости с возможностью обращения процесса (изменением его направления на обратное) посредством малых изменений внешних условий. В новом понимании обрати-

мость и необратимость противопоставляются одна другой по признаку возможности или невозможности осуществления кругового процесса без возникновения в окружающей среде неустранимых остаточных изменений. Таким образом, устанавливается прямая связь между необратимостью и генерацией энтропии. Очевидно, оба определения — и первоначальное, и новое — в полной мере согласованы между собой, так как им обоим соответствует понимание необратимости как эффекта, обусловленного одной первопричиной — неравновесностью взаимодействия между системой и окружающей средой.

Специального рассмотрения заслуживают процессы, происходящие в полностью изолированной системе. Этот особый случай изменения состояния системы нами подробно обсужден, и для нас ясно, что он представляет собой переход системы из неравновесного состояния в равновесное в форме нестатического процесса, развивающегося под влиянием неравновесного взаимодействия между малыми пространственными элементами (подсистемами) системы. Свойственная процессу строго определенная односторонняя направленность не оставляет места для каких-либо сомнений в его необратимости. Вместе с тем совершенно очевидно, что в течение всего периода установления равновесия в системе вследствие явной нестатичности процесса должна генерироваться энтропия. Таким образом, и в рассматриваемом случае процесса, обусловленного не внешними воздействиями, а исключительно внутренней неравновесностью состояния системы, можно констатировать существование неразрывной связи между свойственной процессу необратимостью и возрастанием энтропии.

**Симметрия в процессах равновесного преобразования.** Итак, специфика термического воздействия проявляется в том, что в условиях неравновесного процесса оно возникает за счет всех воздействий другого рода, само же никогда не претерпевает превращений, при всех обстоятельствах оставаясь самим собой. Однако эта характерная односторонность свойственна только нестатическим процессам прямого превращения некомпенсированной части взаимодействий. В условиях той сложной формы преобразования воздействий, которая осуществляется посредством квазистатических круговых процессов системы, сопровождающихся возникновением остаточных изменений в окружающей среде, никакая специфика, никакая асимметрия невозможны. Рассмотрим конкретный пример. Пусть система с двумя степенями свободы (1 и 2) совершает круговой

процесс. В таком случае

$$\oint dQ_1 + \oint dQ_2 = 0, \text{ или } \oint P_1 dx_1 + \oint P_2 dx_2 = 0.$$

Допустим, что  $\oint dQ_1 = Q_1 > 0$ ; соответственно  $\oint dQ_2 = -Q_1 < 0$ . Для осуществления кругового процесса количество воздействия каждого рода должно быть как подведено к системе, так и отведено от нее. Если условиться отмечать соответствующие количества воздействия одним и двумя штрихами вверху, то  $Q = Q' - Q''$  и в принятых предположениях

$$Q'_1 - |Q''_1| > 0 \text{ и } Q'_2 - |Q''_2| < 0,$$

или

$$Q'_1 > |Q''_1| \text{ и } Q'_2 < |Q''_2|$$

(в дальнейшем во все соотношения вводятся абсолютные значения количеств воздействия). Это значит, что количество воздействия 1, полученное системой от окружающей среды, больше, чем возвращаемое обратно — окружающая среда теряет результирующее количество воздействия  $Q_1 = Q'_1 - Q''_1$ . Для количества воздействия 2 соотношение обратное, и, следовательно, окружающая среда приобретает количество воздействия  $Q_2 = Q'_2 - Q''_2$ . Конечный смысл полученного результата заключается в том, что произошло преобразование количества воздействия  $Q_1$  в количество воздействия  $Q_2$  (равное ему по величине, но противоположное по знаку).

Теперь надлежит принять во внимание самое существенное в нашем рассуждении — обратимость процесса. Имеется, следовательно, уверенность, что при изменении направления процесса все изменения, остающиеся в окружающей среде, получают обратный знак, сохраняя прежнее абсолютное значение. Соответственно и конечный результат изменится на обратный. (Ввиду большой важности этого вывода приведем следующее дополнительное соображение. Если  $Q = \oint P dx > 0$ , то это значит, что при заданных значениях  $x$  большие значения  $P$  отвечают положительным значениям  $dx$  и меньшие — отрицательным. Но при обратном направлении процесса соотношение между значением  $P$  и знаком  $dx$  изменяется на обратное.) Таким образом, следствием изменения направления кругового процесса на обратное является замещение получаемого эффекта другим, равным ему, но противоположным по знаку. Этот вывод справедлив самым общим образом. На-

пример, если индексу 1 отвечает термическая степень свободы, а индексу 2 — деформационная, то при прямом процессе происходит преобразование термического взаимодействия в деформационное, или, говоря иначе, преобразование теплоты в работу: система в ходе кругового процесса получает от окружающей среды теплоту и совершает соответствующую работу (положительную) против сил окружающей среды. При обратном процессе совершается преобразование работы в теплоту: силы окружающей среды производят работу над системой, которая отдает соответствующее количество теплоты окружающей среде. Ни одно из направлений не имеет никаких преимуществ перед другим, господствует полная симметрия, и нет никаких следов какой бы то ни было односторонней направленности.

Мы видим, насколько глубоки различия двух разных форм превращения воздействия. С одной стороны, — превращение воздействий любого рода в термическое, происходящее непосредственно в самой системе. С другой стороны, — взаимное преобразование воздействий, осуществляемое в виде эффектов, возникающих в окружающей среде, причем элементы среды, выполняющие функцию источников, не вступают в непосредственное взаимодействие друг с другом: связь между ними устанавливается через промежуточное звено — систему, совершающую равновесные круговые процессы. Мы будем различать эти два вида преобразований как прямое нестатическое превращение и не прямое равновесное преобразование.

Обратим внимание на следующую существенную особенность непрямого преобразования. Не все количество воздействия, полученное системой от окружающей среды  $Q'$ , подвергается преобразованию. Некоторая его часть  $Q''$  должна быть возвращена в окружающую среду при более низких значениях потенциала в непреобразованном виде. Так, при преобразовании теплоты в работу некоторая ее часть отдается системой в окружающую среду при меньшей температуре в виде теплоты же.

**Неравновесная и равновесная формы теплообмена.** При сравнительном анализе свойств процесса превращения воздействий в равновесных и неравновесных условиях обнаружены очень характерные особенности, присущие этому процессу в двух его различных формах. Полезно выполнить аналогичное сопоставление для чистого обмена количеством воздействия, не осложненного эффектом превращения. В качестве примера, удовлетворяющего такому

требованию, выберем процесс обмена термическим воздействием — это создает уверенность, что никакие изменения рода воздействия под влиянием нестатичности возникнуть не могут.

Итак, рассмотрим теплообмен между двумя элементами окружающей среды (в дальнейшем будем называть их источниками 1 и 2), имеющими температуры  $T'$  и  $T''$ , причем  $T' > T''$ . С целью избежать усложнений, не имеющих принципиального значения для исследуемого вопроса, примем, что в процессе теплообмена температуры источников не изменяются сколько-нибудь заметным образом. При таком нестатическом обмене некоторое количество теплоты непосредственно передается от источника 1 источнику 2 (без малейшего количественного изменения — это твердо установленный опытный факт, лежащий в основе всей калориметрии). Теплообмен между источниками сопровождается изменением их энтропии. Энтропия первого из них уменьшается на  $Q/T'$ , энтропия второго увеличивается на  $Q/T''$ . Суммарное изменение энтропии обоих взаимодействующих элементов определится как

$$\Delta S = Q/T'' - Q/T' = (T' - T'') Q/T'T'',$$

или  $\Delta S = (\Delta T/T'T'') Q$ , где  $\Delta T = T' - T''$ . Все величины, входящие в состав правой части уравнения, положительны, и, следовательно,  $\Delta S > 0$ . В полном соответствии со всем ранее сказанным в результате неравновесного процесса произошло возрастание энтропии. Процесс отличается отчетливо выраженной односторонней направленностью и явным образом необратим.

Совершенно иначе складывается обстановка в условиях равновесного теплообмена. В этом случае возможность непосредственного взаимодействия источников друг с другом полностью исключается. Взаимодействие осуществляется в опосредствованной форме. В процесс дополнительно к двум источникам включается (временно) еще один элемент — система с двумя степенями свободы: термической и, например, деформационной (*термодеформационная система*), которая, вступая в равновесное термическое взаимодействие поочередно с обоими источниками, создает возможность реализации переноса теплоты в форме квазистатического процесса. (В принципе род второй степени свободы безразличен. Но термодеформационная система является особенно важным для термодинамики случаев системы с двумя степенями свободы. Кроме того, как это будет видно из дальнейшего, вопрос о поведении термо-

деформационной системы в рассматриваемых здесь условиях представляет специальный интерес.) Существенно, что изменение состояния системы должно совершаться непременно в виде кругового процесса — в этих условиях при анализе эффектов, возникающих и остающихся в окружающей среде, система вообще выпадает из поля зрения. Таким образом, процессы изотермического взаимодействия системы с источниками следует рассматривать как составные элементы кругового процесса. Имея это в виду, мы следующим образом строим цикл изменений состояния системы в целом.

Предварительно посредством деформационного воздействия система приводится к температуре  $T'$ , после чего начинается круговой процесс. Система сопрягается с источником 1, который в ходе изотермического взаимодействия передает ей количество теплоты  $Q'$ . Затем сопряжение системы с источником нарушается, и она адиабатическим процессом (т. е. в условиях чисто деформационного взаимодействия) приводится к температуре  $T''$ . Производится сопряжение системы с источником 2, и начинается процесс теплообмена, предназначение которого заключается в восстановлении начального значения энтропии. После того как от системы отводится соответствующее количество теплоты  $Q''$ , она разобщается с источником и в адиабатических условиях приводится к начальной температуре  $T'$ . На этом круговой процесс заканчивается, так как оба параметра  $S$  и  $T$  приведены к своим начальным значениям и восстановлено начальное состояние системы.

Количество теплоты  $Q''$ , подлежащей отводу от системы, легко определяется на основании следующих весьма простых соображений. Обозначим изменения энтропии системы, происходящие при теплообмене с источниками,  $\Delta S'$  и  $\Delta S''$  соответственно, причем, очевидно  $\Delta S' + \Delta S'' = 0$ , но  $\Delta S' = Q'/T'$  и  $|\Delta S''| = |Q''|/T''$ . Следовательно,

$$Q'/T' + Q''/T'' = 0. \quad (2.12)$$

Отсюда

$$Q'' = -(T''/T') Q', \text{ или } |Q''|/Q' = T''/T'. \quad (2.12')$$

**Неразделимость эффектов; «запреты».** Рассмотрим теперь всю совокупность изменений, возникающих в окружающей среде в результате взаимодействия с ней термодеформационной системы, совершающей квазистатический круговой процесс. Основной эффект — теплообмен между источниками — осуществлен: источник высокой температуры некоторое количество теплоты отдал, источник низкой

температуры некоторое количество теплоты получил. Однако (и в этом коренное различие между опосредствованным квазистатическим переносом теплоты и прямым нестатическим теплообменом) низкотемпературный источник воспринимает не все количество теплоты, отдаваемой высокотемпературным источником, а лишь часть ее, определяемую отношением температур источников  $T''/T'$ . Остальная часть полученного системой количества теплоты не возвращается окружающей среде. Но вместе с тем ясно, что эта теплота не может сохраняться в виде соответствующего количества внутренней энергии в системе, совершившей круговой процесс. Совершенно очевидно, что она должна быть отдана окружающей среде в какой-то другой форме. Легко понять, что в рассматриваемом случае термодинамической системы такой формой может быть только деформационная работа. В ходе кругового процесса осуществляется деформационное взаимодействие между системой и окружающей средой. Очевидно, положительная работа, совершаемая системой против сил окружающей среды при увеличении объема системы (*работа расширения*), больше, чем отрицательная работа, совершаемая силами окружающей среды над системой при уменьшении ее объема (*работа сжатия*). В итоге в окружающую среду передается работа, которая согласно закону сохранения энергии количественно определяется уравнением

$$L = Q' - |Q''| = (1 - T''/T') Q',$$

или

$$L/Q' = 1 - T''/T'. \quad (2.13)$$

Таким образом, непрямой квазистатический перенос теплоты с верхнего температурного уровня на нижний сопровождается преобразованием теплоты в работу. Совершить перенос теплоты в чистом виде в форме процесса, не осложненного преобразованием теплоты в работу, невозможно (конечно, в равновесных условиях): эти два процесса неразделимы. Интересно сопоставить этот результат с ранее полученным выводом, согласно которому при равновесном преобразовании теплоты в работу некоторая часть теплоты неминуемо возвращается от системы в окружающую среду при температурах более низких, чем температуры подвода теплоты из окружающей среды к системе. Но это означает, что в равновесных условиях процесс преобразования теплоты в работу обязательно сопровождается переносом теплоты от источников более нагретых к источникам более холодным. Следовательно, в равной мере невозможно в равновесной форме как превратить теп-

лоту в работу без одновременного переноса теплоты с верхнего температурного уровня на нижний, так и перенести теплоту с верхнего уровня на нижний без одновременного преобразования теплоты в работу.

Этот вывод естественно дополняется двумя аналогичными «запретами». Соображения об обратимости процессов и, следовательно, полной симметрии всех связей и соотношений позволяют непосредственно (т. е. без повторения предшествующих рассуждений применительно к процессам обратного направления) сформулировать следующие утверждения: в равновесных условиях невозможно преобразовать работу в теплоту без одновременного переноса теплоты с нижнего температурного уровня на верхний и невозможно перенести теплоту с нижнего температурного уровня на верхний без одновременного преобразования работы в теплоту.

Полученные результаты справедливы всегда независимо от физических свойств системы и конкретных условий осуществления процессов. Они остаются в силе и при более высокой степени обобщения на систему с двумя степенями свободы любого рода.

**Простейший круговой процесс.** Полезно рассмотреть процессы равновесного переноса количества воздействия с верхнего уровня потенциала на нижний и с нижнего на верхний в координатной плоскости  $x, P$  (в частности, перенос количества теплоты с верхнего температурного уровня на нижний и с нижнего температурного уровня на верхний в координатной плоскости  $S, T$ ). В качестве второй степени свободы, как и ранее, примем деформационную (что, конечно, не обязательно). Изменение состояния системы, происходящее при постоянном потенциале (процесс  $P = \text{const}$ ), отображается на диаграмме рис. 2.2 прямой, параллельной оси  $x$  (в частности, линия постоянной температуры — *изотерма* — представляет собой прямую, параллельную оси  $S$ ). Изменение состояния, не связанное с изменением координат состояния — процесс  $x = \text{const}$  (в частности,  $S = \text{const}$  — *изохорный* процесс), представляет собой прямую, параллельную оси  $P$  (для  $P = T$  — *изобарный*). Ясно, что в равновесных условиях линия

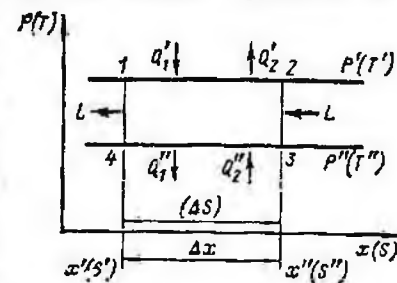


Рис. 2.2



$x = \text{const}$  ( $S = \text{const}$ ) одновременно является линией  $dQ = 0$  (в частности, *адиабатой*).

Таким образом, круговой процесс, совершаемый системой и составленный из двух изопотенциальных процессов и двух процессов, происходящих без обмена количеством воздействия данного рода (в частности, из двух изотерм и двух адиабат), отображается на диаграмме в виде прямоугольника. Изменение состояния, отображаемое перемещением фигуративной точки вправо (в сторону возрастающих значений  $x$ ), связано с притоком к системе количества воздействия (количества теплоты); перемещение влево означает, что имеет место взаимодействие обратного знака. Поэтому процессу переноса количества воздействия (количества теплоты) с верхнего уровня на нижний соответствует контур 12341, процессу обратного направления — контур 43214. Количество воздействия, которыми система обменивается с окружающей средой на протяжении изопотенциальных процессов, определяется в виде

$$Q' = \pm \int_1^2 P' dx = \pm P' (x_2 - x_1), \text{ или } Q' = \pm P' \Delta x;$$

$$Q'' = \pm \int_3^4 P'' dx = \pm P'' (x_4 - x_3), \text{ или } Q'' = \mp P'' \Delta x.$$

Здесь верхний знак относится к случаю переноса с верхнего уровня на нижний; нижний знак — к обратному направлению переноса;  $\Delta x$  — абсолютное значение изменения  $x$ . Для частного случая термического взаимодействия получим

$$Q' = \pm T' \Delta S \text{ и } Q'' = \mp T'' \Delta S.$$

Очевидно, на диаграмме количества  $Q'$  и  $Q''$  представляются в виде площадей прямоугольников, опирающихся на основание  $\Delta x (\Delta S)$  и ограниченных сверху прямыми  $P' = \text{const}$  и  $P'' = \text{const}$  ( $T' = \text{const}$  и  $T'' = \text{const}$ ). Разность  $Q' - Q''$ , которой соответствует площадь области, ограниченной контуром 12341, представляет собой деформационную работу, отданную в окружающую среду в первом случае или полученную из окружающей среды во втором.

В заключение главы обратим внимание на тот факт, что процесс, отображаемый на плоскости  $P-x$  прямоугольником 12341, представляет собой простейший случай кругового квазистатического процесса, так как для его осуществления необходимо располагать только двумя источ-

никами, т. е. наименьшим возможным числом источников разного потенциала.

**Принцип возрастания энтропии.** Подводя итоги, отмечаем, что специфика взаимодействий разного рода, которая никак не влияет на ход развития квазистатических процессов, отчетливо обнаруживается через эффект порождения энтропии при всяком проявлении неравновесности реальных процессов. Эта тенденция настолько устойчива и отличается таким уровнем общности, что она нашла свое отражение в специальном *принципе возрастания энтропии*, который введен в термодинамику как самостоятельное дополнение к закону сохранения энергии. Следует, однако, со всей определенностью установить, что если закон сохранения энергии является краеугольным камнем, на котором держится все здание термодинамики, то этого отнюдь нельзя сказать о принципе возрастания энтропии — теоретически говоря, вполне возможна термодинамика пока недоступных нашему опыту явлений, подчиняющихся принципу убывания энтропии.

### Глава третья

## МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ

### 3.1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

**Предварительные замечания.** Математический аппарат термодинамики основан на применении весьма специфических универсальных переменных — параметров состояния исследуемых систем. Огромный объем количественных знаний о свойствах и закономерностях поведения всевозможных материальных макроскопических объектов термодинамического анализа представляется в форме уравнений, которыми устанавливаются определенные дифференциальные соответствия между параметрами разного рода. Эти соответствия получают конкретное явно выраженное содержание и преобразуются в конечные зависимости, определяющие искомые закономерности, при условии, что для исследуемой системы дополнительно заданы уравнения, которыми одни ее параметры выражаются через другие. Тот факт, что такого рода уравнения, задаваемые дополнительно, независимо от содержания исследуемой задачи (и имеющие, как мы видим, исключительно важное зна-

чение для полноты и содержательности результатов термодинамического анализа), в принципе должны существовать для любой системы, каковы бы ни были ее индивидуальные особенности, не подлежит сомнению. Как было показано (см. § 1.2), из самых общих соображений следует, что заданной совокупности значений координат состояния системы соответствуют единственно возможные значения всех ее потенциалов. Но это означает, что для каждой степени свободы системы должно существовать свое характерное уравнение, которым потенциал определяется как однозначная функция координат, вида (1.1):

$$P_k = P_k(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad k=1, 2, \dots, n,$$

где  $n$  — число степеней свободы системы.

Таким образом, система как объект термодинамического исследования неразрывно связана с (1.1). В условиях любого теоретического анализа или эксперимента эти уравнения должны быть присоединены как априорно известные знания о свойствах системы как фундаментальный признак, присущий ей по самой ее природе. Разумеется, и само уравнение (1.1), и все о нем сказанное имеет строгий точный смысл только применительно к состоянию равновесия системы. Уравнения вида (1.1) в соответствии с существом выражаемых ими связей правильно называть *уравнениями состояния*. (Несколько позднее мы увидим, что это название применяется и в другом, менее строгом смысле.)

Теперь необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство, имеющее важное значение для всего дальнейшего. В системе исходных термодинамических представлений полное и убедительное обоснование получает сам факт существования уравнений состояния. Однако вопрос о конкретной математической структуре этих уравнений остается открытым. Было бы неправильно преуменьшать преимущества, создаваемые возможностью обращаться в процессе исследования к уравнениям (1.1) в общем виде, — в последующем мы будем иметь множество случаев убедиться в этом. Но вместо с тем ясно, какое значение для термодинамического метода исследования в целом, для познавательной ценности получаемых при его посредстве результатов должен иметь переход от такого рода общих связей к конкретным зависимостям между параметрами состояния. Поэтому проблема уравнений состояния, т. е. задача о виде функций в (1.1), представляет для термодинамики исключительный интерес. Нам еще неодно-

кратно придется в разной форме возвращаться к этому вопросу. А сейчас обсудим некоторые соображения общего характера.

Задача о виде функции в уравнении состояния не может быть решена средствами термодинамики. По существу — это не термодинамическая проблема. Все конкретные знания о свойствах материи, образующей систему, привносятся в термодинамику извне. Сила термодинамического метода исследования проявляется в том, как эти знания используются, какие формы их обработки и представления применяются. Очень ценной в этом смысле является открываемая термодинамикой возможность прямого сопоставления весьма разнородных количественных соотношений (см., в частности, § 3.3), тем самым создавая основа для сравнительного анализа результатов различных, совершенно не связанных между собой теоретических и экспериментальных исследований и, следовательно, для независимого их контроля. Работы, посвященные проблеме уравнения состояния, весьма многочисленны и образуют в сущности самостоятельное научное направление, которое, строго говоря, нельзя рассматривать как направление внутри самой термодинамики. Несомненно, что в нем (в этом направлении) широко используются термодинамические средства исследования, конечные результаты находят применение непосредственно в термодинамике. Но сам предмет изучения не принадлежит термодинамике — это конкретные сведения, заимствуемые из других областей знания, полученные независимо от термодинамики.

Вернемся теперь к уравнениям (1.1) и рассмотрим те их свойства, которые им присущи независимо от вида функций. Прежде всего интересно отметить, что эти уравнения, полученные нами на основе некоторых общих рассуждений, могут быть выведены строго формально. Действительно, согласно (2.8)  $P_k = (\partial U / \partial x_k)_{x_i}$ , т. е. каждый из потенциалов определяется как частная производная от внутренней энергии по сопряженной с ним координате. Но в соответствии с (2.1)  $U = U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , внутренняя энергия есть функция (однозначная) координат состояния. Отсюда следует, что каждый из потенциалов является функцией (однозначной) координат состояния — справедливость уравнения (1.1) доказана.

**Критерий стабильности.** Далее, обратим внимание на одну важную особенность функций, входящих в (1.1). Можно самым общим образом утверждать, что любая из этих функций должна удовлетворять неравенству

$$(\partial P_k / \partial x_k)_{x_i} > 0, \quad k=1, 2, \dots, n. \quad (3.1)$$

Нетрудно убедиться, что невыполнение какого-либо из неравенств (3.1) имело бы своим следствием невозможность стабильного существования системы с одной степенью свободы (и именно той, которая соответствует координате  $x_k$ ), так как всякое нарушение равновесия сопровождалось бы неограниченным нарастанием отклонения от равновесного состояния. В самом деле, в предположении, что имеет место неравенство обратного знака, пришлось бы принять следующую схему развития процесса. Любое сколь угодно малое изменение внешних условий (для конкретности — возрастание внешнего потенциала  $P_k^{(e)}$  на  $\delta P_k$ ), связанное с соответствующим изменением координаты (возрастанием  $x_k$  на  $\delta x_k$ ), с необходимостью привело бы к обратному по знаку изменению внутреннего потенциала (уменьшению  $P_k^{(i)}$ ) и, следовательно, к увеличению действующей разности потенциалов со всеми вытекающими отсюда последствиями. Таким образом, неравенства (3.1) выражают условия возможности стабильного существования систем с одной степенью свободы. В этой связи будем называть их *основными условиями (критериями) стабильности*. Они представляют собой концентрированное выражение утверждения, что система реагирует на внешнее воздействие, выводящее ее из состояния равновесия, стремлением вернуться в равновесное состояние, т. е. нейтрализовать возникшее возмущение. Позднее (см. § 7.3) выяснится, что здесь мы встречаемся с простейшим случаем проявления весьма общего свойства равновесных систем — свойства очень важного, сущность которого выражается в форме особого принципа.

Итак, несмотря на то что, не выходя за пределы возможностей термодинамики, мы не в состоянии высказать какие-либо суждения о виде функций в уравнениях (1.1), мы в состоянии устанавливать определенные условия в виде неравенств (3.1), которым эти функции должны удовлетворять, какова бы ни была их математическая структура. Если для данного уравнения внутри некоторого интервала значений параметров какое-либо из неравенств (3.1) не выполняется, то этому интервалу вообще нельзя сопоставить никаких реально существующих состояний. Сделаем оговорку, что сказанное безусловно справедливо по отношению к состояниям, которые характеризуются неравенством  $(\partial P_k / \partial x_k)_{x_i} < 0$  — такие состояния совершенно не

устойчивы (*лабильны*) и, следовательно, физически невозможны (во всяком случае, ненаблюдаемы). В тех осо-

бых условиях, когда неравенство (3.1) вырождается в равенство  $(\partial P_k / \partial x_k)_{x_i} = 0$ , соответствующие состояния, те-

ря стабильность, но не становясь лабильными, реализуемы и наблюдаемы, ибо первичные нарушения равновесия не уничтожаются, но и не нарастают. Это — случай *безразличного равновесия*. С физическими ситуациями такого рода мы встретимся при изучении условий равновесия гетерогенных систем.

Познавательное значение неравенств (3.1), несомненно, велико. В них выражены знания, важные по существу и применимые к любой системе. Но вместе с тем в известном отношении эти значения сильно ограничены. Действительно неравенства справедливы независимо от свойств системы, в этом смысле они универсальны. Однако они применимы только в строго определенных условиях взаимодействия системы с окружающей средой. Производная  $(\partial P_k / \partial x_k)_{x_i}$ , положительность которой является критерием стабильности, определяется при том непреломном требовании, что все остальные, кроме  $x_k$ , координаты сохраняют неизменное значение. По своему физическому смыслу это требование означает, что система должна быть изолирована от всех взаимодействий, кроме взаимодействия рода  $k$ . Между тем в действительности (и в природных условиях, и в технической практике) очень широко распространены такие ситуации, когда на основное (исследуемое) воздействие накладывается влияние воздействий, исходящих от источников другого рода, как правило, стационарных. Поэтому требование  $x_i = \text{const}$  действительно представляет собой существенное ограничение. В настоящее время на основании огромного экспериментального материала и результатов его теоретического применения можно с совершенной уверенностью утверждать, что в условиях одновременного проявления нескольких воздействий разного рода, когда требование частичной изоляции системы ( $x_i = \text{const}$ ) замещается требованием наличия соответствующих взаимодействий постоянного потенциала ( $P_i = \text{const}$ ), система в полной мере сохраняет свойство устойчивости. Таким образом, наряду с системой неравенств (3.1) можно ввести ее модифицированную (обобщенную) форму

$$(\partial P_k / \partial x_k)_{x_i} > 0, \quad k = 1, 2, \dots, n. \quad (3.1')$$

Здесь под  $x_i$  можно понимать любой из взаимно сопряженных параметров:  $x_i$  или  $P_i$ . Очевидно, (3.1) представляет

собой частный случай этой системы, когда для всех степеней свободы  $z_i = x_i$ .

Сравним неравенства (3.1) и (3.1') — две формы представления условий стабильности. Существенная особенность первой из них заключается в том, что реакция системы на внешнее воздействие определяется при ее посредстве в чистом виде. Весь ход процесса, возникающего после первичного возмущения и приводящего к восстановлению равновесия, обусловлен только собственными свойствами системы. В этом смысле неравенства (3.1) были выделены как основные условия равновесия. Неравенства (3.1') характеризуют поведение системы в более сложных условиях, когда на процесс восстановления равновесия накладывается влияние воздействий другого рода, поддерживающих неизменяемость значений соответствующих потенциалов. Мы будем иметь много случаев убедиться, что именно эти условия представляют особый интерес. Подробный сравнительный анализ неравенств вида (3.1) и (3.1') будет дан позднее (см. § 7.2).

Формы сопряжения системы с окружающей средой. Из предшествующего ясно, что для системы с двумя (и более) степенями свободы конкретизация физической обстановки, в которой развивается исследуемое явление (взаимодействие рода  $k$ ), достигается заданием уравнений, определяющих характер взаимодействий другого рода (взаимодействий рода  $i \neq k$ , соответствующих другим степеням свободы системы). При этом рассматриваются два различных варианта уравнений, которыми воспроизводятся две возможные типичные ситуации: уравнение постоянства координаты  $x_k = \text{const}$ , фактически исключающее соответствующие взаимодействия, и уравнение постоянства потенциала  $P_k = \text{const}$ , уточняющее характер взаимодействия и тем самым подтверждающее его наличие. Условимся различать эти две возможности как разные формы сопряжения системы с окружающей средой: *сопряжение по координате* ( $x_k = \text{const}$ ) и *сопряжение по потенциалу* ( $P_k = \text{const}$ ). Сопряжение по данному параметру означает, что в процессе взаимодействия  $k$  системы с окружающей средой этот параметр сохраняет неизменное значение.

Обратим внимание на следующее обстоятельство, очень существенное для дальнейшего. Задавая некоторое условие сопряжения системы с окружающей средой, мы тем самым формулируем требование неизменяемости соответствующего параметра состояния, т. е. устанавливаем (произвольно, независимо от каких бы то ни было других данных о раз-

витии исследуемого процесса) определенный закон его поведения. Совершенно очевидно, что это равносильно прямо выраженному отнесению рассматриваемого параметра к числу независимых переменных. Следовательно, все параметры, входящие в уравнения сопряжения, по самой постановке задачи (по содержанию условий, определяющих физическую обстановку развития процесса) являются независимыми переменными. Иногда мы будем называть их основными переменными задачи.

В связи с вопросом о выборе независимых переменных отметим, что систему (1.1), очевидно, можно привести к одному уравнению, которым какой-либо один параметр состояния определяется как функция  $n$  других параметров, произвольно выбранных. Каждое из таких уравнений связывает  $n+1$  переменных, и, следовательно, в его состав должна входить пара сопряженных параметров. Имея это в виду, представим интересующее нас уравнение в форме

$$F(P_1, x_1; z_2, z_3, \dots, z_n) = 0. \quad (3.2)$$

Разрешая это уравнение относительно одной из переменных (например,  $z_k$ ), получаем

$$z_k = f(P_1, x_1, z_2, z_3, \dots, z_{k-1}, z_{k+1}, \dots, z_n). \quad (3.3)$$

Эти зависимости, связывающие между собой параметры состояния разного рода, также могут быть названы уравнениями состояния. С одним уравнением, представляющим собой частный случай такого рода уравнений состояний, мы вскоре встретимся. В дальнейшем это уравнение займет большое место в наших исследованиях. Пока ограничимся замечанием, что функция  $f$  в (3.3) уже не обязательно должна быть однозначной.

В число параметров вместо потенциала может быть введена обобщенная сила (случай деформационного взаимодействия). Замещение потенциала через обобщенную силу в уравнении сопряжения никак не может отразиться на результатах, так как условия  $P_k = \text{const}$  и  $Y_k = \text{const}$  совершенно тождественны. Но если обобщенная сила вводится вместо потенциала при определении производной, через которую выражается критерий стабильности, то знак неравенства должен быть изменен на обратный (так как  $Y_k = -P_k$ ) и, следовательно,

$$(\partial Y_k / \partial x_k)_{z_i} < 0.$$

Особые свойства магнетиков и диэлектриков. Обратимся к обсуждению важного уточнения, относящегося к выводу неравенства (3.1) и в определенном смысле противоречащего утверждению о полной независимости этого неравенства от физических свойств системы. Рассужде-



ние, которым обосновывается неравенство, в сущности сводится к анализу физических условий, складывающихся непосредственно после возникновения возмущения. При этом решающее значение для всего рассуждения имеет появление разности потенциалов  $P_k^{(e)} - P_k^{(i)}$ , действующей в течение периода восстановления равновесия. Иначе говоря, доказательство строится на рассмотрении особенностей поведения системы во время релаксации отклонения от состояния равновесия.

Однако известны такие взаимодействия, для которых время релаксации фактически равно нулю. Эта важная особенность наблюдается при намагничивании магнетика и поляризации диэлектрика в однородных полях магнитной и соответственно электрической напряженности. Если в пространстве, окружающем магнетик, включить однородное магнитное поле напряженностью  $H$ , которая является потенциалом внешнего воздействия ( $P^{(e)} \equiv H$ ), то мгновенно (одновременно с возникновением внешнего поля) в магнетике установится однородное распределение внутреннего потенциала, которым служит также напряженность внешнего поля ( $P^{(i)} = H$ ). Если напряженность внешнего поля изменяется (т. е. внешний потенциал получает новое значение), то соответствующим образом ( $P^{(i)} = P^{(e)}$ ) строго синхронно изменяется поле внутреннего потенциала, оставаясь однородным. Таким образом, на контрольной поверхности (которая благодаря однородности внешнего поля является эквипотенциальной) оба потенциала, внутренний и внешний, всегда имеют одинаковое значение, причем значение это устанавливается и по всему объему системы. Очевидно, это означает, что внешние воздействия, обусловленные изменением условий в окружающей среде, не выводят систему из состояния равновесия (точнее, равновесие мгновенно, без разрывов во времени, восстанавливается), хотя само состояние претерпевает соответствующие изменения. Все сказанное об особых свойствах процесса намагничивания полностью справедливо, и для процесса поляризации диэлектрика в однородном электрическом поле напряженностью  $E$  в обоих процессах в равной мере невозможно выделить стадию релаксации возникающих возмущений. Легко понять, что эта характерная особенность обоих взаимодействий является неоспоримым свидетельством неприменимости к ним условий стабильности.

Таким образом, применительно к условиям процессов намагничивания и электрической поляризации вопрос о знаке производной  $(\partial P_k / \partial x_k)_{z_i}$  [конкретно — о знаке производных  $(\partial M / \partial H)_{z_i}$  и  $(\partial P / \partial E)_{z_i}$ , где  $M$  — намагничивание (магнитный момент) и  $P$  — поляризация] остается открытым никаких общих теоретических соображений в обоснование того или иного его решения привести невозможно, и, следовательно, определяющее значение получает опыт. Как показывает анализ экспериментальных данных, для всех без исключения диэлектриков характерна положительная производная  $(\partial P / \partial E)_{z_i}$  (для вакуума поляризация равна нулю и соответственно производная получает нулевое значение).

Иначе обстоит дело с магнетиками — для обширного класса диамагнитных веществ производная  $(\partial M / \partial H)_{z_i}$  отрицательна. В случае диамагнетика магнитный момент и напряженность поля связаны уравнением  $M = -AH$ , в котором коэффициент  $A$  не зависит от  $H$  (и для преобладающего большинства диамагнетиков практически является величиной постоянной), следовательно,  $(\partial M / \partial H)_{z_i} = -A < 0$ . Позднее мы еще вернемся к этой своеобразной особенности поведения диамагнитных веществ и обсудим ее значение для общей теории устойчивости (см. § 72).

Итак, функции в уравнениях состояния (1.1) во всех случаях — за единственным известным исключением магнитного уравнения состояния для диамагнетика  $H = H(M, z_1, z_2, \dots, z_n)$  — должны удовлетворять условиям стабильности (3.1'). Имея в виду этот результат, обратимся к проблеме уравнения состояния в частном случае термодинамической системы.

**Уравнение состояния термодинамической системы.** Термодинамическая система является для термодинамики предметом специального внимания и интереса. Это объясняется не только традицией, сложившейся в период становления термодинамики как науки о законах взаимного преобразования теплоты и работы, когда термодинамическая система являлась той почвой, на которой формировались основные идеи, понятия и математический аппарат термодинамики. Особое положение термодинамической системы в значительной мере обусловлено тем, что любая система способна к восприятию термических и (в той или иной степени) деформационных взаимодействий, которые могут исходить непосредственно от окружающих нас природных источников. Условия для возникновения термодинамических взаимодействий всегда существуют, и в действительности взаимодействие любого другого рода возникает в совокупности с этими взаимодействиями (для исключения которых требуются специальные меры). В этой связи очень показательно принятое в термодинамике определение термодинамической системы как *простой системы*. Учитывая сказанное, примем за правило в дальнейшем все общие соображения и результаты конкретизировать применительно к термодинамической системе.

<sup>1</sup> Воспользуемся случаем отметить, что к этим воздействиям представление о координате состояния как о мере переноса некоего субстрата сквозь контрольную поверхность непосредственно не применимо. Процессы намагничивания и поляризации представляют собой структурные изменения вещества, совершающиеся внутри системы, хотя и под влиянием внешних воздействий.

Термодеформационной системе — как системе с двумя степенями свободы — соответствуют четыре попарно сопряженных параметра состояния: два термических — энтропия и температура — и два деформационных — объем и давление. Уравнение состояния термодеформационной системы практически всегда представляется в форме зависимости типа (3.2)

$$F(p, V, T) = 0. \quad (3.4)$$

Легко понять, что это уравнение может быть получено как результат исключения энтропии из системы исходных уравнений типа (1.1). В действительности к закреплению в науке рассматриваемой формы уравнения состояния привел совершенно иной путь развития физических знаний, независимый по отношению к термодинамике. Относящиеся сюда соображения более подробно рассматриваются позднее (см. § 5.2). Здесь же мы удовлетворимся немногими общими замечаниями.

Проблема уравнения состояния, которая в термодинамике возникает на основе весьма общей, принципиальной по содержанию идеи существования однозначных связей вида (1.1) между параметрами состояния, значительно раньше разрабатывалась в поисках решения очень простого и конкретного по своему смыслу вопроса о зависимости между изменениями объема, давления и температуры газообразных тел. Уже к середине 30-х годов прошлого столетия, т. е. лет за 30 до установления понятий энтропии и соответственно абсолютной температуры, была получена такая зависимость, вошедшая в науку под названием *уравнения Клапейрона*. Строго говоря, это уравнение в том виде, как оно было получено, нельзя рассматривать в качестве частного случая зависимости (3.4), так как, естественно, в него не могла входить абсолютная температура. Однако это обстоятельство не мешает нам выяснить, удовлетворяет ли оно условиям стабильности. Очевидно, применительно к (3.4) проверка на стабильность сводится к определению знака производной  $(\partial p / \partial V)_T$ , которая должна быть отрицательной (напомним,  $p$  — обобщенная сила). Индекс  $T$  означает, что дифференцирование производится при условии неизменяемости температуры, которая при этом остается неопределенной — существен сам факт постоянства температуры, численное значение ее никакой роли не играет. Совершенно безразлично, какой шкалой снабжен измеритель температуры, применяемый при проведении эксперимента, так как по существу он

выполняет функции не термометра, а термоскопа (проводится не измерение температуры, а констатация ее постоянства). Поэтому неравенство  $(\partial p / \partial V)_T < 0$  (поскольку оно не связано с дополнительным условием, определяющим температурные пределы области его применимости) равносильно неравенству  $(\partial p / \partial V)_\tau < 0$  (где  $\tau$  — температура, отсчитываемая по любой шкале).

**Идеальный газ.** Уравнение Клапейрона строится на основе использования температуры, отсчитываемой по идеально-газовой шкале, короче — *идеально-газовой температуры* (см. § 5.2). Обозначим эту температуру  $\theta$ . Далее, чтобы не усложнять количественные соотношения учетом массы вещества, условимся относить уравнения состояния к единице массы вещества. При этом все аддитивные (пропорциональные массе) величины также должны быть отнесены к единице массы. Полученные таким образом величины будем называть *удельными* и обозначать строчными буквами (например,  $v = V/m$  — удельный объем;  $m$  — масса вещества). Теперь уравнение Клапейрона представим в виде  $pv = R\theta$  и соответственно будем иметь  $(\partial p / \partial v)_\theta = -p/v < 0$  ( $R$  — *газовая постоянная*, величина строго определенная для каждого газа). Таким образом, уравнение Клапейрона удовлетворяет *деформационному (динамическому)* критерию стабильности при всех физических возможных значениях параметров состояния. Как зависимость, определяющая свойства газов, уравнение Клапейрона находит практическое применение при температурах, достаточно удаленных от температуры конденсации, и давлениях, не слишком превышающих атмосферное давление, при котором им обеспечивается точность расчетов, вполне достаточная для обычных инженерных задач. Согласно между теоретическими результатами, полученными на основе уравнения Клапейрона, и экспериментальными данными с понижением давления непрерывно улучшается и при надлежащем вакууме достигает очень высокого уровня. Естественно возникает понятие *идеально-газового состояния* как состояния, при котором уравнение Клапейрона получает смысл точного уравнения состояния. Соответственно вводится термин *идеальный газ* (газ, свойства которого точно определяются уравнением Клапейрона). В этой связи существенное значение имеют следующие соображения.

Состояние исследуемого газа обычно определяли заданием температуры и объема, иначе говоря, было принято в качестве основных параметров состояния (независимых

переменных) использовать  $\theta$  и  $v$ . В этих переменных внутренняя энергия представляется в виде  $u \equiv u(\theta, v)$ , и соответственно вместо уравнения типа (2.3) будем иметь

$$du = (\partial u / \partial \theta)_v d\theta + (\partial u / \partial v)_\theta dv. \quad (3.5)$$

Конечно, (3.5) отнюдь не является частным случаем (2.3) и, что особенно существенно, для определения производной  $(\partial u / \partial v)_\theta$  нельзя применить уравнение (2.8), которое сразу привело бы нас к  $(\partial u / \partial v)_s = p$ ; это было бы грубейшей ошибкой, так как дифференцирование проводится не при постоянной координате состояния, а при постоянном потенциале [следует учесть, что  $(\partial u / \partial v)_\theta \equiv (\partial u / \partial v)_T$ , как было показано выше]. Определение производной от внутренней энергии по объему при постоянной температуре в общем случае представляет собой сложную самостоятельную задачу (которой в последующем будет уделено большое внимание). Однако применительно к газам условия складываются особым образом. Уже в первом десятилетии XIX столетия были получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что даже значительное изменение объема газа при неизменной температуре способно вызвать лишь весьма небольшое изменение его внутренней энергии. Далее было установлено, что по мере понижения давления зависимость внутренней энергии от объема непрерывно ослабевает, уступая место при соответствующем разрежении практически полной независимости.

Таким образом, изменение свойств реальных газов, обусловленное уменьшением давления, можно охарактеризовать двумя основными тенденциями, существо которых поддается определению посредством количественных условий: с одной стороны, уравнение состояния любого реального газа (нам неизвестное) должно быть таким, чтобы при непрерывном уменьшении давления оно в пределе перешло в уравнение Клапейрона; с другой — внутренняя энергия реального газа как функция (нам неизвестная) параметров состояния должна обладать тем свойством, что ее производная по объему при постоянной температуре в условиях непрерывного понижения давления, постепенно уменьшаясь, в пределе обращается в нуль. Используя немного ранее введенное понятие идеально-газового состояния, изложим только что сказанное в сжатой концентрированной форме как строгое определение этого понятия: идеально-газовым называется

состояние, в котором удовлетворяются следующие два условия

$$\left. \begin{aligned} pv &= R\theta; \\ (\partial u / \partial v)_\theta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

Соответственно дополняется определение термина «идеальный газ», получающего смысл названия вещества, свойства которого удовлетворяют одновременно обоим уравнениям системы (3.6). Уравнения эти представляют собой результат совершенно независимых экспериментальных исследований, не связанных между собой ни идеей эксперимента, ни экспериментальной методикой. Но позднее мы убедимся, что в действительности второе из них может быть получено через посредство сложной системы количественных соотношений как необходимое следствие первого. При этом решающее значение имеет тот хорошо известный нам (но еще подлежащий строгому доказательству) факт, что идеально-газовая температура тождественна абсолютной температуре и, следовательно, первое уравнение системы (3.6) можно представить в виде

$$pv = RT. \quad (3.7)$$

**Уравнение Ван-дер-Ваальса.** Возвращаясь непосредственно к проблеме уравнения состояния, заметим, что по простоте формы (соответствующей простоте свойств вещества в идеально-газовом состоянии) уравнение Клапейрона является исключением. Все современные уравнения состояния отличаются большой сложностью структуры. В качестве иллюстрации приведем здесь простейшее из них — знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса, обладающее многими достоинствами, но из-за чрезмерной своей простоты в количественном отношении совершенно не удовлетворительное.

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \quad (3.8)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $R$  — константы вещества

### 3.2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

**Постановка задачи.** Рассмотрим теперь особый класс очень важных для термодинамики соотношений, которые являются непосредственным следствием самого факта существования внутренней энергии (т. е. того факта, что существует такая однозначная функция координат состоя-

ния, дифференциал которой равен сумме всех элементарных количеств воздействий разного рода). Одно из таких соотношений [см. уравнение (2.8)] получено нами в качестве прямого результата сопоставления уравнения сохранения энергии для элементарного процесса ( $dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k$ ) и выражения для элементарного изменения внутренней энергии как дифференциала функции координат состояния  $\left[ dU = \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{x_l} dx_k \right]$ . Если внутренняя энергия известна как функция координат состояния, т. е. определен вид функции  $U = U([x_k])$ , то производная  $(\partial U / \partial x_k)_{x_l}$  представится в виде некоторой аналитически заданной функции координат состояния и (2.8) получает смысл уравнения состояния:

$$P_k = P_k(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Если же данные, относящиеся к внутренней энергии, представлены в численной (или графической) форме (например, в виде таблицы значений или кривых изменения внутренней энергии в функции координат состояния), то посредством соответствующих численных (графических) операций (дифференцирования, повторного дифференцирования, интегрирования и т. д.) достигается полнота знания, достаточная для решения практически любой возникающей задачи.

Однако необходимо дать себе ясный отчет в том, что на упомянутое уравнение (2.8) налагаются существенные ограничения. Производная в этом уравнении подлежит определению при условии, что все остальные, кроме  $x_k$ , координаты состояния неизменны. Это означает, что именно координаты состояния должны быть выбраны в качестве независимых переменных или в другом аспекте — что может иметь место единственная форма взаимодействия системы с окружающей средой — сопряжение по координатам (см. § 3.1). Обратим внимание на то, что обсуждая здесь знания, выраженные в уравнении (2.8), мы намеренно ограничиваем себя предположением, что внутренняя энергия задана (в той или иной форме) в виде функции координат состояния. Попытаемся выяснить, какие следствия должны повлечь за собой нарушения этих требований. Для этого рассмотрим общий случай

произвольного выбора условий сопряжения системы с окружающей средой, которому соответствует определение внутренней энергии в виде  $U(z_1, z_2, \dots, z_{k-1}, x_k, z_{k+1}, \dots, z_n)$ , где, как и ранее,  $z_i$  — один из двух взаимно сопряженных параметров —  $x_i$  или  $P_i$ . В этом случае для потенциала  $P_k$  получается более сложное выражение:

$$P_k = \left( \frac{\partial U}{\partial x_k} \right)_{z_l} - \left[ \sum_{l=1}^{k-1} P_l \left( \frac{\partial x_l}{\partial x_k} \right)_{z_l} + \sum_{l=k+1}^n P_l \left( \frac{\partial x_l}{\partial x_k} \right)_{z_l} \right]. \quad (2.8')$$

Очевидно, в правой части уравнения в нуль обращаются только те члены, для которых  $z_i = x_i$ . Поэтому для общности надо рассматривать полученное решение во всей его сложности. Появление дополнительных слагаемых в правой части уравнения это не простое осложнение, создающее пусть неприятные, но все же только технические затруднения, а источник трудностей принципиального характера, неразрешимых по существу. Позднее это будет доказано со всей необходимой строгостью.

Таким образом, функция  $U$  может быть использована для определения неизвестного параметра состояния  $P_k$  простым дифференцированием ее по известному, с ним сопряженному параметру  $x_k$  только в определенных условиях взаимодействия системы с окружающей средой. Как мы установили, условия эти характеризуются тем, какие из параметров являются независимыми переменными, и различаются по форме сопряжения системы с окружающей средой [напомним, что требование неизменяемости параметра мы условились называть сопряжением по этому параметру, например уравнению (2.8) отвечает сопряжение по координатам].

**Характеристические функции, естественные переменные.** Теперь становится ясным, что между математической структурой функции, входящей в состав уравнения типа (2.8), и формой сопряжения системы с окружающей средой должно существовать определенное соответствие. Очевидно, что параметры, по которым система сопряжена с окружающей средой, являясь независимыми переменными, должны входить в выражение для дифференциала функции под знаком дифференциала. (Это требование, конечно, относится также к параметру, по которому производится дифференцирование). Функции, удовлетворяющие этому условию, принято называть *характеристическими* (по отношению к данной форме сопряжения системы с окружающей средой). Таким образом, каждая



характеристическая функция выражается через свой определенный набор параметров состояния. Будем называть эти параметры *естественными* независимыми переменными. Примем для такого рода функций обозначение  $\Psi(z_1, z_2, \dots, z_n)$ . Так, в условиях сопряжения по координатам характеристической функцией является внутренняя энергия:

$$\Psi([x_k]) = U \quad (3.9)$$

и соответственно

$$d\Psi([x_k]) = \sum_{k=1}^n P_k dx_k. \quad (3.9')$$

Если для некоторых степеней свободы имеет место сопряжение по потенциалам, а не по координатам, то характеристической становится функция другого вида. Все характеристические функции получаются из внутренней энергии  $U$  посредством элементарной математической процедуры, именуемой преобразованием Лежандра. Идея этого преобразования очень проста: данная степень свободы (отмеченная индексом  $j$ ) в соответствии с формой сопряжения системы с окружающей средой должна быть представлена в выражении для дифференциала характеристической функции в виде  $dP_j$  (а не  $dx_j$ ). В таком случае перейдем к новой функции посредством вычитания из  $U$  произведения  $P_j x_j$ , т. е. положим

$$\Psi = U - P_j x_j.$$

При дифференцировании этого уравнения в правую часть в составе выражения для  $dU$  войдет слагаемое  $P_j dx_j$ , а вычитаемое даст  $-(P_j dx_j + x_j dP_j)$ . Следовательно, степень свободы  $j$  будет представлена слагаемым  $-x_j dP_j$ . Таким образом,

$$\begin{aligned} d\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{j-1}, P_j, x_{j+1}, \dots, x_n) = \\ = \sum_{k=1}^{j-1} P_k dx_k - x_j dP_j + \sum_{k=j+1}^n P_k dx_k. \end{aligned}$$

В общем случае, если система сопряжена по координатам  $x_1, x_2, \dots, x_r$  и потенциалам  $P_{r+1}, P_{r+2}, \dots, P_n$ , то дифференциал характеристической функции представится в виде

$$d\Psi(x_1, x_2, \dots, x_r, P_{r+1}, P_{r+2}, \dots, P_n) = \sum_{k=1}^r P_k dx_k - \sum_{k=r+1}^n x_k dP_k. \quad (3.10)$$

Это — общая форма уравнения для дифференциала характеристической функции в условиях смешанного сопряжения. Очевидно, (3.9') — крайний частный случай этого уравнения ( $r=n$ ). Другой крайний случай ( $r=0$ ) соответствует сопряжению только по потенциалам:

$$d\Psi([P_k]) = - \sum_{k=1}^n x_k dP_k. \quad (3.11)$$

Таким образом, общим уравнением для характеристической функции будет

$$\Psi = U - \sum_{k=r+1}^n P_k x_k. \quad (3.12)$$

**Свойства характеристических функций.** Убедимся теперь, что правильно выбранная характеристическая функция действительно может служить основой для определения неизвестного параметра непосредственно дифференцированием по сопряженному параметру. Для этого продифференцируем (3.12) почленно. Имеем

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^r \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} \right)_{z_i} dx_k + \sum_{k=r+1}^n \left( \frac{\partial \Psi}{\partial P_k} \right)_{z_i} dP_k = \sum_{k=1}^r P_k dx_k - \\ - \sum_{k=r+1}^n x_k dP_k, \end{aligned}$$

или

$$\sum_{k=1}^r \left[ \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} \right)_{z_i} - P_k \right] dx_k + \sum_{k=r+1}^n \left[ \left( \frac{\partial \Psi}{\partial P_k} \right)_{z_i} + x_k \right] dP_k = 0,$$

где  $z_i$  — параметры, сохраняющие постоянное значение. Множители при скобках представляют собой дифференциалы независимых переменных, и, следовательно, уравнение распадается на ряд самостоятельных равенств:

$$P_k = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} \right)_{z_i}, \quad k = 1, 2, \dots, r; \quad (3.13)$$

$$x_k = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial P_k} \right)_{z_i}, \quad k = r+1, r+2, \dots, n. \quad (3.14)$$

Итак, для всех форм сопряжения системы с окружающей средой могут быть образованы соответствующие ха-

ракетистические функции, с помощью которых определяются неизвестные параметры.

Рассмотрим еще одно важное свойство характеристических функций. Объектом исследования является система, имеющая  $n$  степеней свободы, причем для  $m$  из них заданы условия сопряжения с окружающей средой (т. е.  $m$  параметров — координат или потенциалов — определены как постоянные). Условимся называть эти степени свободы *закрепленными*. Примем, что закрепленными являются первые  $m$  степеней свободы, остальные  $n-m$  не закреплены. Для параметров, по которым система сопряжена с окружающей средой, введем обозначение  $z_k$ ; следовательно,  $z_k = \text{const}$  для  $k=1, 2, \dots, m$ . Построим теперь функцию  $\Psi$ , которая по отношению к заданным условиям сопряжения системы с окружающей средой будет характеристической. Очевидно,  $\Psi = \Psi(z_1, z_2, \dots, z_m; x_{m+1}, x_{m+2}, \dots, x_n)$ . Соответственно на основании (3.13), (3.14) имеем

$$d\Psi = \sum_{k=1}^m Z_k dz_k + \sum_{k=m+1}^n P_k dx_k,$$

где  $Z_k$  — параметр, взаимно сопряженный с  $z_k$  и взятый с соответствующим знаком (т. е.  $Z_k = P_k$  или  $Z_k = -P_k$  соответственно). Но первая сумма в правой части уравнения согласно условиям сопряжения системы с окружающей средой обращается в нуль. Поэтому

$$d\Psi = \sum_{k=m+1}^n P_k dx_k. \quad (3.15)$$

Из полученного уравнения следует, что дифференциал характеристической функции равен сумме количеств воздействий, соответствующих незакрепленным степеням свободы. Если ввести величину, представляющую собой суммарное количество воздействия, полученное системой (по незакрепленным степеням свободы) из окружающей среды

ды  $dQ = \sum_{k=m+1}^n P_k dx_k$ , то предыдущее уравнение перепишется в виде

$$d\Psi = dQ. \quad (3.16)$$

Характеристические функции как термодинамические потенциалы. Глубокое содержание этого уравнения раскрывается, если в него ввести вместо элементарного количества воздействия  $dQ$  равную ему по абсолютному

значению, но противоположную по знаку элементарную работу  $dL$ :

$$d\Psi = -dL. \quad (3.16')$$

Мы видим, что характеристические функции обладают той замечательной особенностью, что их дифференциал, взятый с обратным знаком, определяет работу, которую (соответственно незакрепленным степеням свободы) может совершать система над окружающей средой. Если вспомнить, что в механике величина, обладающая этим характерным свойством, называется потенциалом, то должно представиться естественным употребление термина *термодинамический потенциал* в применении к характеристическим функциям. В таком понимании каждая характеристическая функция определяется как термодинамический потенциал особого рода соответственно условиям сопряжения системы с окружающей средой (что, как будет видно из последующего, и отражается в его наименовании).

Характеристические функции термодинамической системы. Перейдем теперь к более детальному и конкретному рассмотрению круга вопросов, относящихся к теории характеристических функций, применительно к случаю термодинамической системы, т. е. системы с двумя степенями свободы, которым соответствуют следующие параметры:

$$x_1 \equiv S, P_1 \equiv T \text{ и } x_2 \equiv V, P_2 \equiv -p.$$

Рассмотрим последовательно все возможные формы сопряжения системы с окружающей средой.

Сопряжение по координатам. В этом крайнем частном случае ( $r=n$ ) из (3.12) следует, что характеристической функцией является внутренняя энергия

$$\Psi(S, V) \equiv U(S, V).$$

Но согласно (2.9)  $dU = TdS - p dV$  и, значит,

$$d\Psi(S, V) = TdS - p dV. \quad (3.17)$$

Уравнение (3.13) принимает конкретную форму:

$$T = (\partial U / \partial S)_V; p = -(\partial U / \partial V)_S. \quad (3.18)$$

Смешанное сопряжение. Эта форма сопряжения системы с окружающей средой может быть реализована в двух вариантах.

1.  $S = \text{const}$ ;  $p = \text{const}$ . В этих условиях (3.12) принимает вид

$$\Psi(S, p) = U + pV.$$

Введем обозначение

$$U + pV \equiv I, \quad (3.19)$$

или, иначе говоря, обозначим характеристическую функцию  $\Psi(S, p)$  через  $I$ :  $\Psi(S, p) \equiv I$ . Для этой функции в настоящее время принято название *энтальпия*. Очевидно,

$$dI = T dS + V dp. \quad (3.20)$$

Из (3.13) и (3.14) следует

$$T = (\partial I / \partial S)_p; \quad V = (\partial I / \partial p)_S. \quad (3.21)$$

2.  $T = \text{const}$ ;  $V = \text{const}$ . Характеристическая функция определится в виде  $\Psi(T, V) = U - TS$ . Примем для этой функции обозначение

$$U - TS \equiv F \quad (3.22)$$

и наименование *свободная энергия*.

Теперь имеем

$$dF = -SdT - pdV \quad (3.23)$$

и соответственно

$$S = -(\partial F / \partial T)_V; \quad p = -(\partial F / \partial V)_T. \quad (3.24)$$

Сопряжение по потенциалам. Этому второму крайнему частному случаю ( $r=0$ ), очевидно, соответствует условие

$$\Psi(T, p) = U - TS + pV,$$

или, что то же самое,  $\Psi(T, p) = I - TS$ . Примем обозначение

$$U - TS + pV \equiv I - TS \equiv \Phi. \quad (3.25)$$

Из различных наименований, принятых для этой функции в настоящее время, наиболее удачным является *свободная энтальпия*, которым мы и будем пользоваться. Очевидно,

$$d\Phi = -S dT + V dp \quad (3.26)$$

и, следовательно,

$$S = -(\partial \Phi / \partial T)_p; \quad V = (\partial \Phi / \partial p)_T. \quad (3.27)$$

Сводя вместе конечные результаты, получаем совокупность соотношений, конкретизирующих (3.13) и (3.14):

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_p; \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T; \quad (3.13')$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left( \frac{\partial I}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (3.14')$$

Полученными соотношениями определяется вид зависимостей, связывающих между собой параметры термодинамической системы. Поэтому они могут служить основой для построения соответствующего уравнения состояния, однако при том неременном условии, что характеристические функции могут быть выражены в явном виде через соответствующие естественные переменные.

**Термодинамические потенциалы.** Вернемся теперь к ранее изложенной концепции характеристических функций как термодинамических потенциалов. Опираясь на полученные результаты, мы можем вложить в нее более конкретное содержание. Пусть система, обладающая произвольным числом степеней свободы  $n$ , в том числе термической и деформационной, сопряжена только по термодинамическим параметрам  $z_1$  и  $z_2$ . Пусть, далее,  $\Psi(z_1, z_2)$  — соответствующая этой форме сопряжения характеристическая функция термодинамической системы. Примем, что благодаря наличию других (кроме термической и деформационной) степеней свободы совершается работа, для которой (в отличие от деформационной работы) введем

обозначение  $L'$ . Очевидно,  $dL' = - \sum_{k=3}^n P_k dx_k$ .

Вместе с тем дифференциал функции  $\Psi$  для рассматриваемой системы может быть представлен в виде

$$d\Psi_{z_1, z_2} = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial z_1} \right)_{z_2} dz_1 + \left( \frac{\partial \Psi}{\partial z_2} \right)_{z_1} dz_2 + \sum_{k=3}^n P_k dx_k.$$

Первые два слагаемых по условиям сопряжения системы с окружающей средой обращаются в нуль, и, следовательно, в полном соответствии с (3.16') получаем

$$d\Psi_{z_1, z_2} = -dL'. \quad (3.16'')$$

Таким образом, каждая из полученных нами характеристических функций ( $U$ ,  $I$ ,  $F$  и  $\Phi$ ) при соответствующей форме сопряжения системы с окружающей средой явля-

ется термодинамическим потенциалом — результат, заслуживающий внимания, так как именно эти формы сопряжения типичны для условий, в которых развиваются реальные процессы. Численные значения потенциалов не могут быть установлены средствами термодинамики и определяются экспериментально. Не входя в подробности, ограничимся замечанием, что классическим объектом такого эксперимента является гальванический элемент. В этом случае создаются исключительно благоприятные условия как для реального воспроизведения квазистатической формы изучаемого процесса, так и для выполнения всех требующихся измерений.

Характер соответствия между формой сопряжения системы с окружающей средой, с одной стороны, и родом потенциала — с другой, правильно отражается в следующих терминах: внутренняя энергия  $U(S, V)$  есть *изохорно-изотропный потенциал*; энтальпия  $I(S, p)$  есть *изобарно-изотропный потенциал*; свободная энергия  $F(T, V)$  есть *изохорно-изотермический потенциал*; свободная энтальпия  $\Phi(T, p)$  есть *изобарно-изотермический потенциал*.

Здесь уместно сделать следующее замечание. Необходимо со всей отчетливостью различать термины «потенциал взаимодействия» и «термодинамический потенциал». Но между обеими величинами существует характерная, вполне определенная связь: потенциал взаимодействия есть частная производная по сопряженной с ним координате от соответствующего (по форме сопряжения) термодинамического потенциала, для которого координаты состояния являются естественными переменными. Это прямо следует из (3.13'). Интересно отметить, что при этом внутренняя энергия является производящей функцией для потенциалов  $T$  и  $p$ .

**Уравнения Гиббса — Гельмгольца.** Между различными характеристическими функциями (термодинамическими потенциалами) могут быть установлены зависимости в форме уравнений, связывающих изотропные функции и их изотермические аналоги. Если из уравнений для свободной энергии и свободной энтальпии

$$F = U - TS \text{ и } \Phi = I - TS$$

исключить энтропию на основании (3.14'), то получится

$$F = U + T(\partial F / \partial T)_V; \quad (3.28)$$

$$\Phi = I + T(\partial \Phi / \partial T)_p. \quad (3.28')$$

Эти уравнения, называемые *уравнениями Гиббса — Гельмгольца*, отличаются той особенностью, что в них единственной независимой переменной является температура. Они оказываются очень полезными при исследовании некоторых важных проблем термодинамики. Мы еще встретимся с ними позднее.

**Физический смысл характеристических функций.** Рассмотрим свойства характеристических функций более подробно и обсудим вопрос об их физическом смысле. При этом, чтобы не усложнять рассматриваемые количественные выражения влиянием массы, условимся относить их к единице массы. Сопоставим выражения дифференциалов для внутренней энергии и энтальпии. На основании (3.17) и (3.20) имеем

$$du = T ds - p dv \text{ и } di = T ds + v dp.$$

Положим в первом уравнении  $dv = 0$ , а во втором  $dp = 0$ , что, очевидно, соответствует сопряжению по деформационным параметрам. Получаем

$$|du = T ds|_v \text{ и } |di = T ds|_p.$$

Из этих уравнений следует, что количество теплоты, которой в ходе процесса система обменивается с окружающей средой, при постоянном объеме определяется изменением внутренней энергии, а при постоянном давлении — изменением энтальпии:  $dq_v = du$  и  $dq_p = di$ .

Эти простые соотношения являются источником некоторых неясностей, по крайней мере словесных.

Конденсированные тела обладают слабо выраженной способностью к изменению объема при нагревании. Поэтому при подводе теплоты к таким телам работа термической деформации пренебрежимо мала по сравнению с изменением их внутренней энергии, и, следовательно, вся подведенная теплота может быть практически целиком получена обратно. Создается впечатление, что теплота «аккумулируется» телом — и это понимание процесса находит отражение в специальной технической литературе. В действительности представление об аккумуляции теплоты телом лишено смысла: теплота подводится к телу, но это внешнее воздействие воспринимается телом в виде изменения внутренней энергии, которая сохраняется в теле и позднее может быть возвращена в окружающую среду в том же количестве в форме теплоты. Что касается второго уравнения, то оно послужило почвой для возникновения термина «теплосодержание при постоянном давлении», который длительное время удерживался в специальной литературе и не совсем исключен из употребления до настоящего времени. Термин этот, несомненно, надо признать очень неудачным, так как в нем явным образом выражена



мысль о «содержании теплоты» в теле. Оговорка «при постоянном давлении» (к тому же часто опускавшаяся) несколько не улучшает положения.

Для нас рассматриваемые уравнения представляют интерес в том отношении, что они являются хорошей иллюстрацией к весьма характерной физической ситуации, в которой количественной мерой внешнего воздействия становится изменение надлежащим образом построенной функции состояния. Действительно, элементарное количество теплоты, которое характеризует с количественной стороны воздействие, соответствующее единственной незакрепленной степени свободы (термической), определяется непосредственно как дифференциал правильно выбранной характеристической функции. Таким образом, если из двух присущих системе степеней свободы — деформационной и термической — одна, деформационная, закреплена, то элементарное количество воздействия, соответствующее второй степени свободы — термической, равно дифференциалу характеристической (для данной формы сопряжения) функции.

Рассмотрим теперь аналогичную, в известном смысле противоположную, ситуацию, когда система сопряжена с окружающей средой по термическому параметру и незакрепленной является деформационная степень свободы. В этом случае, положив в обоих уравнениях  $ds=0$ , имеем

$$|du = -p dv|_s \text{ и } |di = v dp|_s. \quad (3.29)$$

Первое из этих уравнений имеет простой и ясный смысл. Им утверждается, что при сопряжении по энтропии дифференциал внутренней энергии, взятый с обратным знаком, равен элементарной деформационной работе. Это означает, что в случае простой (термодеформационной) системы внутренняя энергия сохраняет значение термодинамического потенциала, но в несколько модифицированной форме — изоэнтропийного (но, конечно, не изоэнтальпийного) потенциала по отношению к работе сил внутреннего давления (но не каких-либо сил другого рода). Второе уравнение требует более подробных комментариев. Произведение, стоящее в правой части уравнения, если ему приписать обратный знак, в определенных физических условиях получает смысл количественной меры работы. Например, им определяется работа продвижения по каналу элементарной подсистемы — элемента текущей среды — в неоднородном поле давления. Оно характеризует с количественной стороны совокупность воз-

никающих при движении элемента эффектов механической природы, которыми в конечном счете определяется вся (за исключением деформационной составляющей) работа, реально выполняемая или потенциально возможная (вследствие чего ее часто называют располагаемой работой).

Для правильного понимания термодинамической теории движения сплошной среды необходим тщательный анализ ее основ. Это — сложная самостоятельная задача, обсуждение которой отвлекло бы нас от основного направления нашего исследования. Поэтому ограничимся сказанным и перейдем к рассмотрению другой, значительно более простой физической ситуации, при обсуждении которой создадутся благоприятные условия как для обоснования роли величины  $u dp$  в качестве меры работы, так и для определения физического смысла энтальпии.

Объектом исследования является вертикально установленный цилиндр с площадью основания  $\Omega$ , заполненный определенным количеством газа под давлением  $p$ . Сверху, на расстоянии  $h$  от основания, цилиндр перекрыт подвижным поршнем, на котором размещается груз, уравновешивающий давление газа (поршень считается невесомым или его вес учитывается как часть внешней нагрузки). Таким образом, состояние системы определено параметрами  $p$  и  $V=h\Omega$ . Тем самым определена и ее внутренняя энергия  $U$ . Заметим, что одновременно определяется также энергия внешнего источника деформационного взаимодействия, которая, очевидно, представляет собой потенциальную энергию груза, поднятого в поле силы тяжести на высоту  $h$  относительно нулевого уровня (нижнего основания цилиндра). Действительно, эта энергия найдется в виде произведения  $p\Omega h = pV$  и, значит, может быть выражена через те же параметры системы. Имея это в виду, введем понятие *расширенной системы*, вкладывая в него смысл системы, объединяющей в себе оба взаимодействующих элемента — собственно систему и внешний источник взаимодействия. Основанием для введения этого термина является тот очевидный факт, что одни и те же параметры  $p$ ,  $V$  определяют состояние как собственно системы, так и расширенной системы. Очевидно, в рассматриваемом случае энергия расширенной системы, которую мы обозначим  $E$ , определится в виде

$$E = U + pV = I.$$

Таким образом, энтальпия получает смысл энергии расширенной системы. Продолжим исследование свойств

расширенной системы. Для этого продифференцируем полученное уравнение:

$$dE = dI = T dS + V dp.$$

При сопряжении по термическому параметру ( $ds=0$ ) это уравнение приводится к виду  $dE = Vdp$ .

Но и в изоэнтропийных (адиабатических) условиях изменение энергии всецело обусловлено взаимодействием системы с окружающей средой в форме работы, причем работа, совершенная системой, равна убыли энергии. Следовательно,  $dL^+ = -Vdp$ . Здесь  $dL^+$  — работа расширенной системы. Разумеется (в силу однородности простой системы), все полученные соотношения могут быть представлены и в удельных величинах, в частности  $dl^+ = -vdp$ .

Резюмируя изложенное, отмечаем, что имеются достаточные основания для трактовки энтальпии как изоэнтропийного потенциала, являющегося в условиях работы расширенной системы аналогом внутренней энергии.

Переходя теперь к рассмотрению двух других характеристических функций — свободной энергии и свободной энтальпии, замечаем, что в этом случае сопряжению системы с окружающей средой по термическому параметру отвечает условие  $dT=0$ . Уравнения для дифференциалов функций принимают вид

$$|df| = -pdv|_T \text{ и } |d\phi| = vdp|_T. \quad (3.29')$$

Сопоставляя уравнения (3.29) и (3.29'), замечаем, что правые части попарно взятых уравнений тождественны. Это означает, что при переходе от изоэнтропийных условий к изотермическим все ранее сказанное остается в силе, если вместо внутренней энергии рассматривать свободную энергию, а вместо энтальпии — свободную энтальпию. Так, свободная энергия получает смысл изотермического потенциала по отношению к деформационной работе. Заслуживает внимания следующее обстоятельство. Согласно (3.22) и (3.25) дифференциалы функций могут быть представлены в виде

$$df = du - d(Ts); \quad d\phi = di - d(Ts).$$

Но в условиях изотермического процесса

$$d(Ts) = T ds = dq_T,$$

поэтому

$$df = du - dq_T; \quad d\phi = di - dq_T.$$

Очевидно,  $dq_T$  есть то количество теплоты, которым система должна обмениваться с окружающей средой для того, чтобы ее температура оставалась неизменной. Эта величина может быть и положительной, и отрицательной. При всех обстоятельствах совершаемая работа определяется только убыванием функции  $f$ , и, следовательно, она может быть и больше, и меньше убыли внутренней энергии. Эта особая роль функции  $f$  и находит свое отражение в названии *свободная энергия*. Соответственно величина  $Ts$  может именоваться *связанной энергией*. Аналогичные соображения лежат в основе термина «*свободная энтальпия*».

Интересно отметить, что в условиях сопряжения по температуре не обязательно, чтобы процесс на всем протяжении был изотермическим. По точному смыслу наших рассуждений необходимо удовлетворить требованию обращения в нуль интеграла от  $s dT$  для процесса в целом.

Действительно, если  $\int_{T_1}^{T_2} s dT = 0$ , то  $\int_{T_1}^{T_2} d(Ts) = \int_{T_1}^{T_2} T ds = q_{12}$ . Но для этого

достаточно, чтобы температуры в начальном и конечном состояниях были одинаковыми ( $T_1 = T_2 = T_0$ ) и чтобы теплообмен между системой и окружающей средой происходил только при этой же температуре. Если эти условия не будут нарушены, то допустимы любые изменения температуры системы. Действительно, все неизотермические элементы процесса в соответствии с установленными ограничениями по необходимости будут происходить в адиабатических условиях. Но в силу квазистатичности процесса адиабатическое изменение состояния является вместе с тем изоэнтропийным. Поэтому для любого неизотермического участка процесса должно быть

$$\int_{T_0}^{T_0} s dT = s \int_{T_0}^{T_0} dT = 0.$$

Очевидно, все сказанное справедливо и для ранее рассмотренного случая сложной системы, обладающей помимо термической и деформационной другими степенями свободы.

### 3.1. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Сущность и принцип построения дифференциальных соотношений термодинамики. Мы имели возможность должным образом оценить значение характеристических функций для термодинамики в двух отношениях: во-первых, как основы для определения неизвестных параметров через известные, с ними сопряженные, и, во-вторых, в каче-

стве термодинамических потенциалов. Очень важное значение имеет еще один аспект этого вопроса — привлечение характеристических функций открывает возможность создания совершенно общего и вместе с тем очень простого метода построения уравнений особого вида, чрезвычайно широко и эффективно применяемых в термодинамике. Уравнения эти — так называемые *дифференциальные соотношения термодинамики* — представляют собой внешне вполне однотипные, но весьма различающиеся по смыслу выражаемых в них знаний зависимости, построенные в форме равенств между частными производными от разных параметров состояния по параметрам же. Очевидно, этим в отношении поведения системы и ее свойств устанавливаются определенные количественные требования, которым должна удовлетворять любая система независимо от того, из каких веществ она образована. Легко понять, насколько велика познавательная ценность такого рода уравнений, содержащих знания, которые, таким образом, становятся достоянием исследователя еще до того, как он приступает к экспериментальному изучению свойств системы, и вместе с тем обладают в высочайшей степени общностью и достоверностью, так как по существу своему являются чисто математическим следствием закона сохранения энергии. Естественно, что дифференциальные соотношения термодинамики расцениваются как очень сильное средство термодинамического анализа.

Принцип построения дифференциальных соотношений термодинамики выясняется из следующих весьма простых и совершенно общих математических соображений. Пусть  $F([z_i])$  определена как некоторая произвольного вида (разумеется, достаточно хорошая, т. е. конечная, дифференцируемая и т. п.) функция своих аргументов. Ее дифференциал представится в виде

$$dF = \sum_{j=1}^n Z_j dz_j.$$

Здесь  $Z_j = (\partial F / \partial z_j)_{z_i}$ . Очевидно, для любых двух величин  $Z_k$ ,  $Z_m$  должно быть

$$(\partial Z_k / \partial z_m)_{z_i, z_l} = (\partial Z_m / \partial z_k)_{z_i, z_l}. \quad (3.30)$$

где в соответствии с ранее принятой системой обозначения  $z_i$  — все прочие, кроме  $z_k$  и  $z_m$ , аргументы. Уравнение

(3.30) и является общим прототипом дифференциальных соотношений.

Обратимся теперь к выражению для дифференциала характеристической функции в наиболее общем случае смешанного сопряжения. Согласно уравнению (3.10) имеем

$$d\Psi = \sum_{j=1}^r P_j dx_j - \sum_{l=r+1}^n x_l dP_l.$$

Отсюда могут быть получены три частные формы уравнения (3.30):

$$(\partial P_k / \partial x_m)_{x_i, z_l} = (\partial P_m / \partial x_k)_{x_i, z_l}; \quad (3.31)$$

$$(\partial P_k / \partial P_m)_{x_i, z_l} = -(\partial x_m / \partial x_k)_{P_i, z_l}; \quad (3.32)$$

$$(\partial x_k / \partial P_m)_{P_i, z_l} = (\partial x_m / \partial P_k)_{P_i, z_l}. \quad (3.33)$$

Здесь под  $z_i$  надо понимать все остальные, стоящие под знаком дифференциала параметры — как координаты, так и потенциалы. Таким образом, получаются различные модификации дифференциальных соотношений, соответствующие различным условиям сопряжения: по координатам, смешанной форме и по потенциалам.

При обсуждении вопроса о физическом смысле полученных уравнений надо учитывать, что они могут содержать величины совершенно различной природы и соответственно устанавливать такие связи между свойствами системы и такие особенности ее поведения, которые представляются весьма трудно предсказуемыми. Благодаря применению аппарата дифференциальных соотношений термодинамики весьма просто, по существу автоматически, удастся получить знания, к которым иначе можно было бы прийти только в результате сложного эксперимента. Хорошей иллюстрацией является обнаружение связи между двумя такими происходящими в диэлектрике явлениями, как пьезоэлектрический эффект и эффект объемной электрострикции.

Связь между пьезоэлектрическим эффектом и объемной электрострикцией. Диэлектрик — это система, которая дополнительно к термодинамическим обладает способностью к электрическим взаимодействиям. Если в однородном электрическом поле напряженностью  $E$  в диэлектрике возникает поляризация (т. е. суммарный электрический момент)  $P$ , то электрическими параметрами состояния будут коорди-

ната  $P$  и потенциал  $E$ . Таким образом, выражение для дифференциала внутренней энергии запишется в виде

$$dU = T dS - p dV + E dP.$$

Под пьезоэлектрическим эффектом понимается явление изменения поляризации диэлектрика при изменении внешнего давления. Количественной мерой интенсивности эффекта является производная поляризации по давлению. Эффектом электрострикции называется изменение размеров диэлектрика под влиянием изменения напряженности электрического поля. В этом случае количественной мерой служит производная от объема по электрической напряженности. Таким образом, при сравнительной оценке интенсивности обоих эффектов в качестве независимых переменных следует рассматривать давление и электрическую напряженность. Имея это в виду, а также учитывая необходимость сохранения неизменной температуры (для исключения влияния термической деформации), выбираем в качестве характеристической функции свободную энтальпию, причем преобразование Лежандра распространяется и на третье слагаемое. Получаем

$$\Phi = U - TS + pV - EP \text{ и } d\Phi = -S dT + V dp - P dE.$$

Теперь, положив  $T = \text{const}$ , сопоставляем два последних члена правой части уравнения. Получаем

$$(\partial V / \partial E)_{T, p} = -(\partial P / \partial p)_{T, E}.$$

Дифференциальное соотношение, связывающее интересующие нас эффекты, построено.

**Вспомогательные формулы.** Отметим теперь следующее. Несмотря на разнообразие типов дифференциальных соотношений возможности аппарата, основанного на их применении, явно ограничены. Это прямо следует из того, что математическая структура уравнений во всех отношениях, включая условия сопряжения, строго определена. Выведем две вспомогательные формулы, присоединение которых существенно усиливает аппарат дифференциальных соотношений термодинамики, весьма значительно расширяя границы его применимости.

Рассмотрим совокупность четырех величин  $x, y, z, u$ , которые связаны между собой так, что если две из них выбраны в качестве независимых переменных, то две другие будут изменяться как их функции. Приняв за независимые переменные  $x$  и  $y$ , получаем, например, для  $z$

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy,$$

или после почленного деления на  $dx$

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \frac{dy}{dx}.$$

Рассмотрим это уравнение последовательно в двух предположениях. Положим вначале, что четвертая переменная  $u$  сохраняет неизменное значение. В таком случае имеем

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_u = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_u, \quad (3.34)$$

или

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_u - \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_u. \quad (3.34')$$

Этой формулой устанавливается связь между значениями одной и той же производной, определенной в различных условиях сопряжения.

Вторая формула получается, если положить постоянной величину  $z$ :

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z,$$

или

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (3.35)$$

Уравнением (3.35) определяются некоторые свойства совокупности трех производных, получаемых посредством круговой перестановки. Произведение их по абсолютной величине равно единице и всегда — величина отрицательная. Одна из производных должна быть отрицательной. Две другие должны иметь одинаковый знак и в равной мере (но непременно одновременно) могут быть как положительными, так и отрицательными.

**Влияние неправильного выбора характеристической функции.** Опираясь на аппарат дифференциальных соотношений, мы можем продолжить обсуждение вопроса, возникшего при рассмотрении (2.8'). Напомним его содержание. Уравнение (2.8') представляет собой сильно усложненную модификацию уравнения (2.8), которое послужило (еще до того, как был изложен метод характеристических функций) первым примером определения неизвестного параметра  $P_k$  по известному  $x_k$ , с ним сопряженному. Причина замещения простого уравнения (2.8) более сложным (2.8') заключается в том, что были изменены условия

сопряжения системы с окружающей средой: вместо сопряжения по координатам, которому соответствует (2.8), было принято сопряжение по параметрам  $z_i$ , в числе которых могут быть и потенциалы. Иными словами, возникшее усложнение обусловлено тем, что в качестве производящей функции (т. е. функции, от которой берется производная) была использована внутренняя энергия, которая по отношению к этим условиям сопряжения не является характеристической функцией. Все это было выяснено с должной полнотой. Однако оставалось неясным, как надо расценивать уравнение (2.8'). Конечно, в том виде, в каком оно получено, его нельзя считать решением задачи, так как в состав выражения для исходного параметра  $P_A$  входят слагаемые, остающиеся неопределенными. Но возможно ли довести решение до конца, т. е. возможно ли преобразовать полученное выражение так, чтобы все содержащиеся в нем величины представляли собой определенные функции переменных, заданных по условию? Является ли это делом математической техники или здесь возникают трудности, обусловленные постановкой задачи, ее физическим содержанием? Ранее мы были вынуждены ограничиться замечанием общего характера о том, что имеют место принципиальные трудности, неразрешимые по самому своему существу. Теперь мы подготовлены к подробному анализу рассматриваемого вопроса.

В качестве объекта исследования выбираем систему с двумя степенями свободы. Если для этого случая будет показано, что решение получить невозможно, то для более сложных систем справедливость полученного ответа можно считать очевидной. С целью по возможности приблизиться к условиям, характерным для термодинамической системы (как наиболее интересной), ставим задачу следующим образом. Основными переменными считаются  $x_1$  и  $P_2$ , причем полагается, что внутренняя энергия известна как функция этих переменных. Требуется определить обобщенную силу  $Y$  как функцию тех же переменных (для термодинамической системы — это задача об определении неизвестного давления  $p$  по заданному объему  $v$  и температуре  $T$ , если внутренняя энергия известна как функция этих двух параметров).

Учитывая, что обобщенная сила равна одноименному потенциалу с обратным знаком, переписываем уравнение применительно к рассматриваемому частному случаю в виде

$$Y_1 = P_2 \left( \frac{\partial x_2}{\partial x_1} \right)_{P_2} - \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{P_2}.$$

Правая часть уравнения содержит производную  $(\partial x_2 / \partial x_1)_{P_2}$ , в которую входит неизвестная переменная  $x_2$ . Поэтому на основании типового

дифференциального соотношения (3.32) выполняем замещение  $(\partial x_2 / \partial x_1)_{P_2} = (\partial Y_1 / \partial P_2)_{x_1}$  и получаем

$$Y_1 = P_2 \left( \frac{\partial Y_1}{\partial P_2} \right)_{x_1} - \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{P_2}, \quad (*)$$

или

$$P_2 \left( \frac{\partial Y_1}{\partial P_2} \right)_{x_1} - Y_1 = \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{P_2}.$$

Отсюда видим:

$$P_2 \left( \frac{\partial Y_1}{\partial P_2} \right)_{x_1} - Y_1 = P_2^2 \frac{\partial}{\partial P_2} \left( \frac{Y_1}{P_2} \right)_{x_1}.$$

Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial P_2} \left( \frac{Y_1}{P_2} \right)_{x_1} = \frac{1}{P_2^2} \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{P_2}.$$

Интегрируя это уравнение, получаем

$$\frac{Y_1}{P_2} = \int \left( \frac{\partial U}{\partial x_1} \right)_{P_2} \frac{dP_2}{P_2^3} + f(x_1). \quad (**)$$

Решение содержит функцию переменной  $x_1$  произвольного вида, для определения которой должны быть заданы дополнительные условия. Но это значит, что обобщенную силу  $Y_1$  невозможно найти как функцию переменных  $x_1$  и  $P_2$ , если по постановке задачи мы не располагаем никакими дополнительными знаниями [кроме вида функции  $U(x_1, P_2)$ , которая должна считаться известной по условию]. Быть может, небесполезно отметить, что этот результат остается справедливым при всех обстоятельствах совершенно независимо от свойств системы. Даже в том особом случае, когда внутренняя энергия есть функция одной только переменной  $P_2$  и производная  $(\partial U / \partial x_1)_{P_2}$  обращается в нуль, неопределенность не снимается, решение принимает вид  $Y_1 = P_2 f(x_1)$ .

Таким образом, показано, что использование функции, не являющейся характеристической при данных условиях сопряжения системы с окружающей средой, для определения неизвестного параметра как функции известных (т. е. для решения задачи о виде уравнения состояния) не просто усложняет задачу, а делает ее решение невозможным.

**Случай силы, не зависящей от температуры.** Небольшое отвлечение от основной темы приведет нас к интересному результату. Вернемся к уравнению (\*). Если поло-



жить в нем  $(\partial Y_1 / \partial P_2)_{x_1} = 0$ , то все трудности отпадают и решение получается в виде

$$Y_1 = -(\partial U / \partial x_1)_{P_2}.$$

Смысл полученного соотношения ясен — если обобщенная сила не зависит от потенциала  $P_2$ , то внутренняя энергия становится характеристической функцией при сопряжении по  $P_2$ . Физическая схема, воспроизводящая эти условия, вполне реальна. Действительно, представим себе термомеханическую (но не термодформационную) систему, причем  $Y$  — сила, не зависящая от температуры (например, сила тяжести). Система свободно обменивается теплотой с окружающей средой, в которой поддерживается постоянная температура (т. е. практически система термостатирована). Очевидно, в этих условиях применимо уравнение (\*), которое принимает вид

$$Y = T \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_x - \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T.$$

Отсюда в связи с добавочным условием  $(\partial Y / \partial T)_x = 0$  получаем

$$Y = -(\partial U / \partial x)_T.$$

Этот результат интересен не только в теоретическом отношении — показано, что широко практикуемый в механике метод определения силы как производной (взятой с обратным знаком) от потенциальной энергии по координате применим при наличии теплообмена системы с окружающей средой только при том неперменном условии, если сила не изменяется с температурой (температурный коэффициент силы равен нулю).

**Дифференциальные соотношения для термодформационной системы.** Перейдем теперь к рассмотрению дифференциальных соотношений для частного случая термодформационной системы. Дифференциальные соотношения, характеризующие свойства термодформационной системы, строятся непосредственно на основании выражений для дифференциалов характеристических функций, соответствующих различным условиям сопряжения системы с окружающей средой. Четыре различные функции приводят к четырем вариантам дифференциальных соотношений:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V; \quad (3.36)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P; \quad (3.37)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V; \quad (3.38)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3.39)$$

Ясно, что правильными являются также аналогичные соотношения, составленные из обратных величин:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V; \quad (3.36')$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_P; \quad (3.37')$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V; \quad (3.38')$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P. \quad (3.39')$$

Соотношения (3.36) — (3.39), называемые *уравнениями Максвелла* (равно как и их обращенные аналоги), чрезвычайно широко и с большой пользой применяются при изучении свойств такого важного для термодинамики объекта исследования, как термодформационная система. Их сила заключается в том, что, обладая безусловной достоверностью (свойством, общим для всех теоретически полученных термодинамических результатов), они содержат важную информацию, которая, с одной стороны, предваряет эксперимент и, следовательно, существенно содействует его рациональной постановке, а с другой — создает основу для независимой проверки получаемых опытных данных. Вместе с тем использование дифференциальных соотношений придает большую гибкость теоретическому анализу, так как открывает возможность непосредственного замещения одних количественных характеристик системы другими. Разумеется, эти соображения, всю справедливость и подлинный смысл которых мы сумеем по-настоящему оценить в процессе применения полученных зависимостей к исследованию свойств термодформационной системы, в равной мере относятся ко всем дифференциальным соотношениям, устанавливающим связи между параметрами двух (в произвольном порядке попарно сопоставляемых) степеней свободы любой системы.

Глава четвертая  
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

4.1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ.  
ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Два «начала» термодинамики. Название «термодеформационная система» определяет объект исследования как систему, для которой существенны два рода взаимодействий; количественной мерой для первого из них — термического — служит количество теплоты, сообщаемой системе из окружающей среды, для второго — деформационного — работа, совершаемая системой против сил окружающей среды (тождественная взятому с обратным знаком деформационному количеству воздействия). Соответственно этому основное уравнение для изменения внутренней энергии при элементарном процессе принимает вид

$$dU = dQ - dL; du = dq - dl, \quad (4.1)$$

где  $dQ$ ,  $dq$  — элементарное количество теплоты;  $dL$ ,  $dl$  — элементарная деформационная работа, или для конечного процесса

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{1-2} - L_{1-2}, \Delta u = u_2 - u_1 = q_{1-2} - l_{1-2}, \quad (4.1')$$

где  $\Delta U$ ,  $\Delta u$  — изменение внутренней энергии;  $Q_{1-2}$ ,  $q_{1-2}$  — теплота процесса;  $L_{1-2}$ ,  $l_{1-2}$  — работа процесса.

Отметим, что еще в период становления термодинамики это соотношение (представленное в виде  $dQ = dU + dL$ ) вошло в науку под названием *первое начало термодинамики*. Одновременно введенное «второе начало термодинамики» объединяет в себе два положения, которыми, во-первых, утверждается существование энтропии, т. е. возможность представления в условиях равновесного взаимодействия элементарного количества теплоты в виде произведения абсолютной температуры на дифференциал некоторой функции состояния — энтропии, во-вторых, утверждается возрастание энтропии, т. е. увеличение энтропии совокупности тел, участвующих в любом реальном процессе (возрастание энтропии изолированной системы в условиях неравновесного взаимодействия между ее составными частями). Оба эти положения понимались как составные органически неразделимые части единого целого — единого

принципа, который обосновывается как общий закон природы, независимый по отношению к закону сохранения энергии и вводимый в науку дополнительно к нему.

Принятой нами системе обоснования термодинамики соответствует другое понимание соотношения между обоими «началами». Ранее уже отмечалось, что вопрос о существовании энтропии как термической координаты состояния анализируется и решается на основе изучения опытных данных и их истолкования в пределах закона сохранения энергии. И только принцип возрастания энтропии принимается как выражение универсальной тенденции, установленной независимо от закона сохранения энергии и дополнительно к нему. Ограничимся здесь этими замечаниями и вернемся к рассмотрению свойств термодеформационной системы.

**Основные соотношения.** Соответственно двум степеням свободы термодеформационной системы для нее существенны четыре параметра: термическая координата состояния — энтропия  $S$ ,  $s$ ; термический потенциал — абсолютная температура  $T$ ; деформационная координата состояния — объем  $V$ ,  $v$ ; деформационная обобщенная сила (тождественная взятому с обратным знаком деформационному потенциалу) — давление  $p$ .

Параметры связаны уравнениями состояния  $T = T(s, v)$ ;  $p = p(s, v)$ .

Практически в качестве уравнения состояния применяется зависимость (3.4), связывающая между собой переменные  $p$ ,  $v$ ,  $T$ :

$$F(p, v, T) = 0.$$

Все физически реализуемые устойчивые состояния системы удовлетворяют условиям, выраженным в критериях стабильности:

$$(\partial T / \partial s)_v > 0; (\partial T / \partial s)_p > 0; \quad (4.2)$$

$$(\partial p / \partial v)_s < 0; (\partial p / \partial v)_T < 0. \quad (4.2')$$

Все конкретные частные формы общего уравнения (3.4) должны удовлетворять второму неравенству (4.2').

В условиях равновесного взаимодействия (4.1) приводится к виду

$$dU = TdS - pdV, \text{ или } du = Tds - pdv.$$

Это соотношение посредством простейших преобразований может быть представлено в другой форме (как элементарное изменение другой функции состояния):

$$dl = Tds + Vdp, \text{ или } di = Tds + vdp,$$

где  $I = U + pV$  (или  $i = u + pv$ ) — энтальпия системы (или удельная энтальпия).

**Термические характеристики.** Перейдем к дальнейшему, более детальному изучению свойств термодинамической системы. Ясно, что важное значение имеют характеристики свойств системы, построенные в форме частных производных от одних параметров системы по другим в различных условиях сопряжения системы с окружающей средой. Производные этого вида определяют интенсивность, с которой система реагирует изменением тех или иных свойств (представленных соответствующими параметрами состояния) на внешние воздействия (выраженные через изменение других параметров) в данных физических условиях. Вначале рассмотрим производные, которые получаются комбинированием параметров, входящих в состав (3.4). Очевидно, могут быть образованы три различные комбинации. Принято использовать следующие характеристики (будем называть их *термическими характеристиками*): *сжимаемость*  $(\partial v / \partial p)_T$  [более точный термин — «изотермическая сжимаемость» в отличие от адиабатической сжимаемости  $(\partial v / \partial p)_s$ , сравнительно широко применяемой]; *термическая расширяемость*  $(\partial v / \partial T)_p$ ; *термическая упругость*  $(\partial p / \partial T)_v$ . [адиабатические аналоги этих характеристик  $(\partial v / \partial T)_s$  и  $(\partial p / \partial T)_s$  практически не применяются, хотя имеют ясный физический смысл].

Широко применяются относительные формы термических характеристик, получаемые посредством отнесения их к текущим или стандартным значениям переменных и называемые термическими коэффициентами, например температурный коэффициент объемного расширения  $(1/v)(\partial v / \partial T)_p$ , или  $(1/v_s)(\partial v / \partial T)_p$ . Мы не будем пользоваться характеристиками в форме коэффициентов, так как их применение имеет своим следствием ничем, в сущности, не оправданное усложнение получаемых математических выражений.

Покажем, что некоторые важные особенности рассматриваемых характеристик могут быть установлены чисто теоретически на основании общих соображений. Прежде всего очевидно, что в качестве частного случая (3.35) должно удовлетворяться условие

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1. \quad (4.3)$$

Но в таком случае, как уже было отмечено, можно утверждать, что сомножители, образующие это произведение, обладают следующими свойствами: один из них есть величина отрицательная; два других могут быть как больше, так и меньше нуля, но непременно должны быть

величинами одного знака, так что их произведение всегда положительно. Вопрос о том, которая из производных должна быть величиной отрицательной, решается сразу — это сжимаемость, ибо согласно условию стабильности (4.2') всегда должно быть  $(\partial p / \partial v)_T < 0$ . Следовательно, термическая расширяемость  $(\partial v / \partial T)_p$  и термическая упругость  $(\partial p / \partial T)_v$  могут принимать и положительные, и отрицательные значения, но при всех обстоятельствах их знаки должны совпадать.

Весьма примечательно, что эти конкретные сведения о свойствах, которыми должна обладать любая система, формулируются здесь как результат умозрительного обсуждения вопроса независимо от каких-либо экспериментальных данных о физических свойствах вещества, образующего данную исследуемую систему. Опыт показывает, что в подавляющем большинстве случаев эти две производные положительны (предварительное обсуждение вопроса никаких оснований для суждения о знаке производных не дает). Преобладание веществ, для которых характерны положительные термическая расширяемость и термическая упругость, столь отчетливо выражено, что именно этот случай признан в качестве нормы; противоположный случай рассматривается как аномалия. Такая точка зрения отражена в терминологии — собственно говоря, о ней свидетельствует уже само слово «расширяемость»; с полной очевидностью она проявляется в противопоставлении друг другу веществ с положительными и отрицательными значениями термических характеристик как *нормальных* и *аномальных* соответственно. Разумеется, данные опыта во всех случаях, без каких-либо исключений, подтверждают вывод об обязательном совпадении знаков термической расширяемости и термической упругости. Но заслуживает внимания сам факт возможности предвидения этой характерной особенности всех реальных веществ, ее предсказуемости в форме общего утверждения невозможности существования «полунормальных» (или, что то же самое, «полуаномальных») веществ, т. е. веществ, которые по одному признаку следовало бы отнести к числу нормальных, а по другому — к числу аномальных. Заметим, однако, что при этом не исключена возможность перехода вещества из одной группы в другую при изменении его состояния — об этом убедительно свидетельствуют всем хорошо известные особенности в изменении свойств воды при изменении ее температуры.

Если теперь задаться вопросом о том объеме знаний, на котором основан наш анализ свойств характеристик вещества, то легко убедиться, что значение имеют только две исходные идеи. Первая из них сводится к утверждению, что для каждого данного вещества независимо от того, каковы его свойства, существует уравнение типа (3.4), связывающее между собой значения трех его параметров, которое обязательно должно удовлетворяться в равновесном состоянии. Подчеркнем, что речь идет только о самом факте существования уравнения, который утверждается в общей принципиальной форме безотносительно к тому,

известна ли конкретная форма уравнения. Вторая идея заключается в констатации того факта, что в любом реально существующем устойчивом состоянии выполняется условие (4.2'). Из этого ограниченного объема предварительных знаний весьма общего характера выводятся как необходимое следствие все те сведения о свойствах вещества, которые были здесь предметом обсуждения.

## 4.2. ТЕПЛОЕМКОСТИ

Теплоемкость как величина, зависящая от вида процесса. Перейдем к рассмотрению производных другого типа, которые отличаются от термических характеристик тем, что при их построении привлекается энтропия. Особый интерес представляют производные  $(\partial s/\partial T)_\phi$  и  $(\partial s/\partial T)_p$ . Производные вида  $(\partial s/\partial T)_z$  имеют ясно выраженный физический смысл. Рассматривая такую производную не изолированно, а совместно с температурой в виде произведения, выполним следующие преобразования:

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_z = \frac{dq_z}{dT}.$$

Интересующее нас произведение представлено в виде отношения элементарного (удельного) количества теплоты, которой система обменивается с окружающей средой, к элементарному изменению температуры системы, вызванному этим актом взаимодействия. Как известно, так построенное отношение вводится в физику в качестве особого рода величины, являющейся одной из теплофизических характеристик вещества. Для величины этой принято наименование *теплоемкость* (точнее, удельная теплоемкость):

$$c \equiv dq/dT. \quad (*)$$

Выражение, полученное нами ранее, отличается от последнего тем, что элементарное количество теплоты  $dq$  отмечено индексом  $z$  (который характеризует физические условия теплового взаимодействия системы с окружающей средой). Заострим внимание на этом внешне весьма незначительном различии — с ним связана глубокая и очень важная специфика, которую приобрело понятие теплоемкости, проникнув в термодинамику из калориметрии.

Понятие теплоемкости сформировалось в период, когда объектом исследования были конденсированные (твердые и жидкие) тела, для которых характерна весьма слабо выраженная способность к термической деформации. Это значит, что эксперимент производился в усло-

виях, в которых с высокой степенью точности (выходящей за пределы, соответствующие лабораторной технике того времени) можно было пренебречь вторым членом в правой части (4.1). По сути дела понятие теплоемкости в начальный период существования по своему реальному содержанию было сужено до пределов частного случая теплоемкости в условиях неизменяемости объема вещества. Поэтому, естественно, не могло возникнуть мысли о влиянии на результат эксперимента тех его условий, которые сейчас мы бы определили как форму сопряжения исследуемого тела с окружающей средой. Соответственно этому сложилось понимание теплоемкости как физической характеристики (физической константы) вещества, значение которой может изменяться только в зависимости от его состояния.

Положение коренным образом изменяется, если рассматривать вопрос о сущности понятия теплоемкости в аспекте, соответствующем термодинамическому пониманию его содержания, — вся проблема существенно обогащается и в сильнейшей степени осложняется. Прежде всего следует сказать, что определение теплоемкости в форме уравнения (\*) полностью теряет смысл. Вполне обоснованное и рациональное применительно к условиям, когда изменение состояния тела обусловлено только обменом теплотой с окружающей средой, оно становится недостаточным уже в рамках калориметрического эксперимента, если в круг исследуемых объектов включаются газообразные тела. В термодинамике, когда теплоемкость получает смысл характеристики свойств термодинамической системы и, следовательно, должна быть определена как величина, применяемая в условиях изменения состояния системы (и, значит, температуры) под влиянием двух одновременно осуществляющихся независимых воздействий, рассматриваемое определение совершенно не применимо и его приходится признать принципиально неправильно построенным. Теплоемкость представлена в виде отношения элементарного количества теплоты к элементарному изменению температуры, в котором отражено влияние деформационной работы, никак не связанной с количеством теплоты. Очевидно, что отношение, построенное в такой форме, ничего определять не может.

Действительно, для данного вещества при вполне определенном состоянии правая часть уравнения (\*) может принимать любые значения от нуля до бесконечности, положительные или отрицательные — в зависимости от интенсивности взаимодействий, которыми обусловлено изменение состояния системы, точнее говоря, от их относительной величины. Так, если изменение температуры является следствием того, что система совершает работу против сил окружающей среды (охлаждение) или силы окружающей среды совершают работу над системой (нагревание), причем процесс совершается без теплообмена с окружающей средой (адиабатические условия), то для теплоемкости по-

лучится значение, равное нулю. В противоположном крайнем случае, если теплообмен между системой и окружающей средой происходит в условиях изотермического процесса, то теплоемкость будет определена как величина, равная бесконечности (причем знак ее определяется знаком количества теплоты).

Физическая ситуация, соответствующая этому случаю, выясняется с полной отчетливостью, если вещество находится в идеально-газовом состоянии, когда, как было выяснено ранее, внутренняя энергия системы зависит только от ее температуры. В этих условиях изотермический характер процесса, очевидно, свидетельствует о том, что внутренняя энергия системы остается неизменной. Но это означает, что оба воздействия взаимно компенсируются: теплота, получаемая системой, отдается в окружающую среду в форме работы расширения, а теплота, отдаваемая системой, возвращается ей как работа сжатия, причем оба взаимодействия — термическое и деформационное — совершаются одновременно. Промежуточные (между нулем и бесконечностью) значения теплоемкости получаются при соответствующих соотношениях между количеством теплоты и деформационной работой, которыми система обменивается с окружающей средой. Условиями взаимодействия с окружающей средой определяется и знак теплоемкости.

Таким образом, определение свойств вещества, из которого образована система, и ее состояния оставляют полностью неопределенной величину  $c$  в уравнении (\*), которая оказывается зависящей от комбинации разнородных внешних воздействий, а это значит — от характера процесса. Убедимся, что к таким же выводам можно прийти на основе анализа свойств величины  $c$  в несколько иной системе представлений. С этой целью представим эту величину в виде

$$c = T ds/dT.$$

В заданном состоянии системы (при определенном значении  $T$ ) правая часть уравнения зависит только от отношения  $ds/dT$ . В соответствии с содержанием вопроса независимыми переменными надо, очевидно, считать  $s$  и  $v$ . Следовательно,  $T = T(s, v)$ , и дифференциал температуры выражается через независимо задаваемые дифференциалы энтропии и объема. Но это значит, что отношение  $ds/dT$ , рассматриваемое как таковое безотносительно к каким-либо дополнительно задаваемым связям между переменными, является полностью неопределенным.

Резюмируя, отмечаем, что принятое в качестве определения теплоемкости отношение  $dq/dT$  зависит от характера процесса. Между тем уравнение (\*) никаких дополнительных знаний не выражает и, следовательно, не может быть использовано. Обращаясь к геометрическим представлениям пространства состояний, мы можем сказать, что отношение  $dq/dT$  зависит от вида линии процесса (к которому принадлежит рассматриваемое элементарное изменение состояния), в то время как с уравнением (\*) совместимы любые предположения о конфигурации кривой, проходящей через данную точку состояния системы. Должно быть до конца ясно, что понятие теплоемкости «вообще», т. е. не дополненное определением характера процесса; к которому оно относится, по самому своему существу бессодержательно. Оно получает смысл только при соответствующем уточнении. Наиболее распространенным способом такого уточнения является определение формы сопряжения системы с окружающей средой — теплоемкость при постоянном  $z$ . Соответственно уравнение, определяющее теплоемкость, принимает вид

$$c \equiv \frac{dq_z}{dT} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_z. \quad (4.4)$$

Заметим, что закрепление значения одного из параметров (или даже какой-либо функции состояния) не является единственно возможной формой конкретизации вида теплоемкости. Например, рассматривается теплоемкость, относящаяся к процессу «вдоль нижней пограничной кривой», т. е. к процессу, представляющему собой последовательную смену состояний, соответствующих равновесному переходу вещества из жидкой фазы в паровую, при постепенном изменении давления. Перейдем теперь к обсуждению свойств теплоемкостей различного вида.

Соответственно четырем термодинамическим параметрам могут быть образованы теплоемкости: при постоянной энтропии (адиабатическая) —  $c_s$ , при постоянной температуре (изотермическая) —  $c_T$ , при постоянном объеме (изохорная) —  $c_v$  и при постоянном давлении (изобарная) —  $c_p$ . Относительно первых двух надо отметить следующее. Несколько ранее мы рассмотрели довольно подробно соответствующие им физические условия и установили, что всегда, независимо от рода вещества, должно быть  $c_s = 0$  и  $c_T = \pm \infty$ . Когда физическая величина принимает значения нуль или бесконечность, это, как правило, свидетельствует о том, что имеют место особые условия,



в которых само понятие рассматриваемой величины выражается. Весьма показательно и то, что эти значения теплоемкостей получены безотносительно к самим веществам — они выступают здесь как величины, характеризующие особенности процесса и вовсе не связанные с собственными свойствами вещества. Во всяком случае, теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  лишь очень условно могут быть включены в число характеристик вещества. На этом примере убедительно выясняется, что переосмысление понятия теплоемкости применительно к задачам термодинамики связано с известными трудностями.

Соотношение между теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$ . В отличие от того, что только что было сказано относительно теплоемкостей, соответствующих сопряжению по термическим параметрам, теплоемкости при постоянном объеме  $c_v$  и постоянном давлении  $c_p$  воспринимаются легко и естественно как величины, которыми определяются важные и просто поддающиеся истолкованию свойства вещества. Рассмотрим эти величины подробнее. Отметим вначале некоторые присущие им черты, свидетельствующие об аналогии их свойств. Относя уравнение сохранения энергии поочередно к элементарным процессам при постоянном объеме и при постоянном давлении, получаем уже знакомые нам соотношения

$$dq_v = du_v \text{ и } dq_p = di_p.$$

Отсюда по определению понятий следует

$$c_v = (\partial u / \partial T)_v; \quad (4.5)$$

$$c_p = (\partial i / \partial T)_p. \quad (4.5')$$

Едва ли есть необходимость в специальной оговорке, что эти соотношения отнюдь не следует уподоблять уравнениям, которыми неизвестные параметры определяются как производные от характеристических функций по одной из независимых переменных. Внутренняя энергия и энтальпия являются характеристическими функциями в условиях сопряжения системы с окружающей средой по энтропии; здесь же дифференцирование производится по температуре. Кроме того, как результат дифференцирования получаются не параметры состояния, а величины, зависящие от вида процесса.

Тем не менее уравнения (4.5) и (4.5') представляют большой интерес. Внутреннюю энергию и энтальпию, для которых согласно их математической структуре естественной термической переменной является энтропия, нередко по постановке задачи приходится рассматривать как функции переменных  $T$ ,  $v$  и  $T$ ,  $p$  соответственно. В этих условиях дифференциалы функций определяются в виде

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \text{ и } di = \left( \frac{\partial i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T dp.$$

откуда, используя (4.5) и (4.5'), получаем

$$du = c_v dT + (\partial u / \partial v)_T dv; \quad (4.6)$$

$$di = c_p dT + (\partial i / \partial p)_T dp. \quad (4.6')$$

Таким образом, задача сводится к определению производных  $(\partial u / \partial v)_T$  и  $(\partial i / \partial p)_T$ . Изучением этих производных мы займемся несколько позднее. А сейчас вернемся к рассмотрению свойств теплоемкостей  $c_v$  и  $c_p$ . Представим теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  в форме, соответствующей общему уравнению (4.4) для  $c_x$ :

$$c_v = T (\partial s / \partial T)_v; \quad (4.7)$$

$$c_p = T (\partial s / \partial T)_p. \quad (4.7')$$

Из этих уравнений прежде всего следует, что согласно условиям стабильности (4.2) обе теплоемкости являются величинами существенно положительными:  $c_v > 0$  и  $c_p > 0$ . Далее, в первом из этих уравнений производная от энтропии по температуре является функцией температуры и объема, во втором — функцией температуры и давления. Интересно выяснить, как отражается на значении производной изменение деформационного параметра — объема или давления соответственно.

В первом случае рассмотрению подлежит выражение  $\left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T$ .

Для исследования этого выражения преобразуем его, используя свойство независимости значения смешанной производной от порядка дифференцирования. Получаем

$$\left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \right]_v = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_v = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{v, v},$$

причем в ходе преобразования применено дифференциальное соотношение (3.38).

Таким образом, окончательно имеем

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_{v, v}. \quad (4.8)$$

Аналогичным образом для  $c_p$  с применением соотношения (3.39) находим

$$\left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \right]_p = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p = - \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p, p}$$

и, следовательно, 
$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = - T \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p, p}. \quad (4.8')$$

Аналогия свойств теплоемкостей очевидна. В частности, можно отметить следующее их свойство:  $c_v$  не зависит от объема, если при постоянном объеме давление является линейной функцией температуры;

$c_p$  не зависит от давления, если при постоянном давлении объем является линейной функцией температуры.

Определим теперь соотношение между теплоемкостями. Для этого представим разность между ними в виде

$$c_p - c_v = T \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right].$$

Выражение в квадратных скобках, очевидно, представляет собой частную форму левой части (3.34'), которая получается непосредственно, если положить  $x=T$ ,  $y=v$ ,  $z=s$ ,  $u=p$ . Теперь имеем

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

откуда окончательно

$$c_p - c_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (4.9)$$

Таким образом, разность теплоемкостей определяется как произведение двух термических характеристик (термической упругости и термической расширяемости), умноженное на температуру, при которой производится сопоставление. Как было выяснено, это произведение всегда положительно независимо от свойств вещества. Следовательно, как для нормальных, так и для аномальных тел должно быть  $c_p - c_v > 0$ . В этой связи полезно сделать следующее замечание. Иногда для объяснения различия между значениями  $c_p$  и  $c_v$  приводится рассуждение, суть которого заключается в том, что при определении изобарной теплоемкости включается количество теплоты, расходуемой дополнительно (по сравнению с изохорным процессом) на работу расширения. Это объяснение совершенно ошибочно. Если бы разность значений  $c_p$  и  $c_v$  определялась деформационной работой, связанной с изменением объема тела при его нагревании, то для аномальных тел получалось бы неравенство обратного знака, так как работа в этом случае становится отрицательной. В действительности же имеем

$$dq_v = du_v; \quad dq_p = du_p + dl_p \quad \text{и} \quad dq_p - dq_v = (du_p - du_v) + dl_p.$$

Следовательно, только при условии, что  $du_p - du_v = 0$  (т. е. при условии, что внутренняя энергия тела не зависит от объема), получается

$$dq_p - dq_v = dl_p \quad \text{и} \quad c_p - c_v = dl_p/dT.$$

В общем же случае разностью  $du_p - du_v$  отнюдь пренебрегать нельзя, и в определенных условиях, например для аномальных тел, она получает решающее значение.

Итак, можно утверждать, что неравенство  $c_p - c_v > 0$  справедливо самым общим образом. Правда, ради полно-

ты освещения вопроса следует отметить, что из этого общего правила существует исключение — им является состояние, разделяющее области нормального и аномального поведения вещества. В этом состоянии удельный объем вещества проходит через экстремум и, следовательно, удовлетворяется требованию  $(\partial v/\partial T)_p = 0$ . Но в таком случае должно быть  $c_p = c_v$ . Отмечая это исключение, мы вместе с тем даем себе отчет и в совершенной исключительности отвечающих ему физических условий. Поэтому было бы неправильно дополнять общее соотношение между  $c_p$  и  $c_v$  знаком равенства, тем более что это могло бы быть ошибочно понято как свидетельство существования некоторой общей тенденции, которая реализуется в соответствующих предельных условиях.

Отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме принято обозначать  $k$ . Очевидно,

$$c_p/c_v = k > 1. \quad (4.10)$$

Полезно обратить внимание на следующие соотношения. Непосредственно из общего уравнения (4.4) следует

$$(\partial T/\partial s)_z = T/c_z. \quad (4.11)$$

Производная в левой части этого уравнения имеет простой геометрический смысл — в координатной плоскости  $T, s$  она определяет собой тангенс угла наклона к оси абсцисс касательной, проведенной к кривой  $z = \text{const}$  в данной ее точке. Применительно к линиям  $v = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  имеем

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v = \frac{T}{c_v} \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{T}{c_p},$$

откуда

$$\left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_v / \left( \frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \frac{c_p}{c_v} = k.$$

Это значит, что больший угол с осью абсцисс образуют касательные к линиям  $v = \text{const}$ . Таким образом, изохоры и изобары, представленные на диаграмме  $T, s$  семействами кривых, сходных по конфигурации в том отношении, что все они являются [в силу  $(\partial T/\partial s)_v > 0$  и  $(\partial T/\partial s)_p > 0$ ] линиями, восходящими снизу вверх слева направо, различаются, однако, по крутизне восхождения — изохоры восходят круче, чем изобары. Это различие выражено тем отчетливее, чем больше  $k$ .

Соотношение между сжимаемостями. Очень интересно, что соотношения, во многом аналогичные тем, которые установлены здесь при совместном рассмотрении теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ , могут быть получены

также из сопоставления сжимаемостей — изотермической  $(\partial v/\partial p)_T$  и изэнтропийной (адиабатической)  $(\partial v/\partial p)_s$ . Обе сжимаемости согласно уравнению (4.2') — величины существенно отрицательные. Следовательно, их отношение всегда положительно. Найдем его значение. Для этого в соответствии с общим уравнением (3.35) представим сжимаемости в виде

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p.$$

Разделив почленно, получим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v,$$

или окончательно

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = k. \quad (4.12)$$

Таким образом, отношение изотермической сжимаемости к изэнтропийной равно отношению изобарной теплоемкости к изохорной — далеко идущая аналогия очевидна. Нетрудно понять, что и другие результаты, полученные при обсуждении вопроса об относительной величине теплоемкостей, также сохраняют силу, если внести в них надлежащие изменения. Например, можно утверждать, что на диаграмме  $p, v$  изотермы и адиабаты представляют собой кривые, ниспадающие сверху вниз слева направо, причем адиабаты опускаются круче, чем изотермы. Различие конфигурации кривых и в этом случае всецело определяется значением  $k$ .

Уравнение (4.12) получено на основе применения соотношений весьма общего характера. Но получен результат — очень конкретный и простой по смыслу. Попытаемся объяснить его (если не с количественной, то хотя бы с качественной стороны) простыми физическими соображениями. Представляется естественным следующее рассуждение. В адиабатических условиях вся работа сжатия (единственное внешнее воздействие) воспринимается системой в форме увеличения внутренней энергии. Это имеет своим следствием возрастание температуры, что в свою очередь вызывает увеличение объема. В итоге влияние внешнего воздействия ослабляется противодействующим эффектом термического расширения. При изотермическом сжатии, которое реализуется посредством регулируемого отвода теплоты, это противодействие не возникает и, следовательно, достигается более высокий уровень сжимаемости.

Однако эта простая физическая схема, очевидно, совершенно не применима к аномальным телам. Исследуем вопрос подробнее, и в пер-

вую очередь определим знак температурного эффекта при адиабатическом сжатии. На основании (3.35) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v,$$

или с учетом (3.38)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v.$$

Теперь становится ясным, что аномальное поведение вещества проявляется и в знаке производной  $(\partial T/\partial v)_s$  — при адиабатическом сжатии аномального вещества происходит его охлаждение. Все последующее очевидно — охлаждение аномального вещества сопровождается его расширением, и это означает, что термическая деформация и в рассматриваемых условиях проявляется как эффект, противодействующий внешнему влиянию. Таким образом, всегда, независимо от индивидуальных особенностей вещества, при адиабатическом сжатии возникает термическая деформация противоположного знака. Легко понять, что сказанное справедливо также по отношению к адиабатическому расширению.

Итак, деформационное воздействие на термически изолированную систему наряду с основной реакцией — изменением объема — всегда вызывает вторичную реакцию в виде изменения температуры, сопровождающегося соответствующим изменением объема, причем вторичная объемная деформация всегда противоположна первичной. Позднее (см. § 7.4) мы убедимся, что здесь перед нами частный случай очень общей и в высшей степени важной закономерности, определяющей некоторые особенности реакции равновесных систем на внешние воздействия (выводящие их из состояния равновесия).

#### 4.3. ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ, ЭНТАЛЬПИИ И ЭНТРОПИИ

Уравнения для производных  $(\partial u/\partial v)_T$  и  $(\partial i/\partial p)_T$  и их исследование. Вернемся к уравнениям (4.6) и (4.6'), которые получены нами в ходе решения задачи о виде выражений для дифференциалов внутренней энергии и энтальпии в тех (вообще говоря, типичных для практических приложений) условиях, когда основной термической переменной является температура (а не энтропия, что соответствовало бы значению этих функций как характеристических) и, следовательно, приходится положить  $u = u(T, v)$  и  $i = i(T, p)$ . В состав уравнений входят производные  $(\partial u/\partial v)_T$  и

$(\partial i / \partial p)_T$ ; подробным рассмотрением этих производных нам теперь предстоит заняться.

Производная  $(\partial u / \partial v)_T$  вводится в связи с тем, что изменение внутренней энергии системы при элементарном процессе представляется как сумма двух слагаемых, соответствующих непосредственно наблюдаемым элементарным эффектам — изменению температуры  $dT$  и изменению объема  $dv$ . Первое из этих слагаемых определено в виде  $c_v dT$ , т. е. представлено как произведение дифференциала основной переменной на конкретную характеристику свойств вещества. В отличие от этого второе слагаемое  $(\partial u / \partial v)_T \times dv$  содержит множитель  $(\partial u / \partial v)_T$ , подлежащий определению. С этой целью обратимся к основному уравнению для дифференциала внутренней энергии

$$du = T ds - p dv.$$

Отнеся его к изотермическим условиям и разделив почленно на  $dv$ , получим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p.$$

или с учетом (3.38) — в окончательном виде:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p. \quad (4.13)$$

Задачу надо считать решенной, ибо производная  $(\partial u / \partial v)_T$  выражена через параметры системы и термическую упругость.

В отношении производной от энтальпии по давлению можно ограничиться повторением сказанного с соответствующими незначительными изменениями. В этом случае элементарное изменение энтальпии выражается в виде суммы слагаемых, соответствующих бесконечно малым изменениям температуры  $dT$  и давления  $dp$  соответственно. Первое слагаемое представляется в виде  $c_p dT$ , второе содержит производную  $(\partial i / \partial p)_T$ , которая должна быть выражена через параметры системы и ее характеристики. Эта операция выполняется аналогично предыдущей. Исходное уравнение  $di = T ds + v dp$  приводится к виду

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v,$$

откуда в связи с (3.39) получается

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (4.13')$$

Производная  $(\partial i / \partial p)_T$  представлена через параметры системы и термическую расширяемость.

Уравнения (4.13) и (4.13') представляют принципиальный интерес по самой своей структуре. Они устанавливают количественную связь между такими величинами, как функции  $u$  и  $i$  (называемые обычно калориметрическими), с одной стороны, и термическими характеристиками (выражающими определенные знания о характере зависимости между параметрами системы) — с другой. Эти уравнения находят широкое применение в термодинамических исследованиях как при анализе теоретических вопросов, так и при решении задач прикладного характера. В частности, нередко используются уравнения вида

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv;$$

$$i(p, T) = i(p_0, T) + \int_{p_0}^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp,$$

позволяющие по заданному значению функции в начальном состоянии посредством прямого интегрирования определить ее значения в любых других состояниях, проходимых системой при изотермическом процессе. Подынтегральная функция допускала бы определение в аналитической форме, если бы был известен вид уравнения состояния. В действительности приходится выполнять численное интегрирование вдоль изотермы с привлечением экспериментальных  $(p, v, T)$  данных.

В принципе может быть решена также обратная задача — об определении деформационных параметров  $p$  и  $v$  через производные от калорических величин по сопряженным параметрам  $(\partial u / \partial v)_T$  и  $(\partial i / \partial p)_T$  соответственно. Однако в такой постановке задача представляет скорее академический интерес: если в практике исследования свойства вещества она и находит место, то крайне редко. Поэтому не будем излагать здесь ее подробное решение. Отметим только, что именно эту задачу в самом общем виде мы уже детально рассмотрели [как задачу об определении обобщенной силы  $Y_1$  по заданной производной  $(\partial u / \partial x_1)_p$ , см. § 3.3]. Тот факт, что полученное выражение для абсолютного значения силы (в котором надо положить  $Y_1 \equiv p$ ,  $x_1 \equiv v$ ,  $P_2 \equiv T$ ) содержит неопределенное слагаемое  $f(v)$ , не может помешать использованию найденного решения, если уравнение для  $p$  аналогично предыдущему представить в форме

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} + \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dT}{T^2}$$

и при заданном значении  $p_0$  свести задачу в соответствии с (4.13) к определению интеграла посредством численного интегрирования вдоль

изохоры. Соответственно для второго деформационного параметра получаем

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{\sigma_0}{T_0} - \int_{T_0}^T \left( \frac{\partial i}{\partial p} \right)_T \frac{dT}{T^2}.$$

Вернемся теперь к уравнениям для дифференциалов внутренней энергии и энтальпии (4.6) и (4.6'), которые содержат не определенные еще слагаемые  $(\partial u/\partial v)_T$  и  $(\partial i/\partial p)_T$ . Подставляя из уравнений (4.13) и (4.13') значения этих производных, получаем

$$du = c_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv; \quad (4.14)$$

$$di = c_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (4.14')$$

**Уравнения для  $dq$ .** Вспоминая, что элементарное количество теплоты может быть представлено в виде  $dq = du + p dv = di - v dp$ , находим для него два уравнения:

$$dq = c_v dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv; \quad (4.15)$$

$$dq = c_p dT - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.15')$$

Из этих уравнений непосредственно следует, что количество теплоты  $q_{1-2}$ , соответствующее любому заданному (например, графически) конечному процессу, может быть определено посредством численного интегрирования вдоль линии процесса в переменных  $(T, v)$  или  $(T, p)$ , если на всем интервале 1-2 как функции этих же переменных известны (на основании экспериментальных данных) теплоемкость  $c_v$  и термическая упругость  $(\partial p/\partial T)_v$  или теплоемкость  $c_p$  и термическая расширяемость  $(\partial v/\partial T)_p$ .

**Уравнения для энтропии.** Обратим теперь внимание на тот факт, что из (4.15) и (4.15') сразу получаются уравнения для дифференциала энтропии:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv; \quad (4.16)$$

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.16')$$

Заметим, что эти исключительно важные уравнения могут быть получены и другим путем. Рассматривая энтро-

пию один раз как функцию переменных  $(T, v)$ , а другой — как функцию переменных  $(T, p)$ , имеем

$$ds(T, v) = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv;$$

$$ds(T, p) = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp.$$

Отсюда с использованием (3.38) и (3.39) получаем (4.16) и (4.16').

Почленное интегрирование этих уравнений непосредственно приводит к зависимостям для изменения энтропии при переходе системы из состояния 1 в состояние 2:

$$\Delta s \equiv s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv; \quad (4.17)$$

$$\Delta s \equiv s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (4.17')$$

Разумеется, как и ранее, теплоемкости и термические характеристики, стоящие под знаком интеграла, рассматриваются как заданные функции переменных интегрирования.

Едва ли есть необходимость специально фиксировать внимание на том, что переход от элементарного количества теплоты  $dq$  к теплоте процесса  $q_{1-2}$  и переход от дифференциала энтропии к изменению энтропии  $\Delta s \equiv s_2 - s_1$  (обусловленному тем же процессом, переводящим систему из начального состояния 1 в конечное 2) — это две задачи, по существу своему глубоко различные. Здесь перед нами — конкретный пример проявления различия свойств, присущих величинам, которые являются функциями линий и функциями точек (см. § 2.1).

Возвращаясь к уравнениям (4.17) и (4.17'), отмечаем, что ими определяется изменение энтропии при переходе системы из одного состояния в другое, но не ее абсолютное значение в каком-либо из этих состояний. Многие прикладные задачи не требуют большей полноты знаний и решаются до конца, если определена разность значений энтропии  $\Delta s$ . Применительно к этому уровню требований вполне допустимо принять соглашение о том, что значение энтропии в некотором фиксированном состоянии системы рассматривается как начало отсчета. Иными словами, в этих



условиях ничто не мешает положить значение энтропии, определяемое как  $s_1(T_1, p_1)$  или  $s_1(T_1, v_1)$ , равным нулю. В таком случае как следствие имеем  $\Delta s = s_2$  — изменение энтропии получает смысл ее значения в новом состоянии. Этим создаются известные удобства. Но, конечно, по существу ничего не изменяется — абсолютное значение энтропии остается неопределенным.

В сущности неопределенность абсолютного значения — это свойство энтропии, присущее ей по определению. Действительно, определением физической величины устанавливаются ее содержание и способ ее измерения — прямой или косвенный (посредством измерения других величин). И если существование энтропии и правомерность ее понимания как термической координаты состояния обосновываются со всей необходимой полнотой и тщательностью, то возможности ее измерения исчерпываются уравнением  $dS = dQ/T$ , которое является прямым следствием определения энтропии как термической координаты. Таким образом, энтропия вводится в виде величины, с количественной стороны определяемой через ее дифференциал. Это имеет своим неизбежным следствием неопределенность ее абсолютного значения, неустранимую до тех пор, пока не будет дополнительных оснований для выбора того единственного состояния системы, с которым должно быть связано начало отсчета энтропии.

Следует отметить, что в рассматриваемом отношении энтропия не является единственным исключением. Такая важная величина, как внутренняя энергия, количественно также определяется через дифференциал, и соответственно определение ее абсолютного значения неразрывно связано с возникновением неопределенности. Очевидно, этим свойством обладает и энтальпия. В этом смысле аналогия полная. Но случай энтропии отличается той существенной особенностью, что рассматриваемая величина является параметром состояния — создается такая ситуация, в которой для заданного состояния термодинамической системы становится характерной неопределенность одной из координат состояния. Неудовлетворительность такого положения дел совершенно ясна. С большой очевидностью она проявляется уже в том факте, что энтропия (именно сама эта величина, а не ее дифференциал) входит в выражения для дифференциалов функций, являющихся характеристическими в условиях сопряжения системы с окружающей средой по температуре, — для дифференциалов свободной энергии и свободной энтальпии (т. е. для обоих термодина-

мических потенциалов: изохорно-изотермического и изобарно-изотермического).

Легко понять всю важность проблемы определения абсолютного значения энтропии для термодинамики. Решение, полностью снимающее принципиальные трудности (т. е. трудности, порождаемые свойствами энтропии, присущими ей «по определению»), дано в форме особого принципа, которым устанавливаются рациональные основания для выбора состояния с нулевой энтропией. Этот принцип, отражающий и развивающий до логического завершения некоторые экспериментально обнаруженные весьма общие и важные тенденции в изменении свойств веществ под влиянием изменения их температуры, является независимым по отношению к закону сохранения энергии и принципу возрастания энтропии (т. е. к обоим «началам» термодинамики) и дополняет их. Круг относящихся сюда интересных и сложных вопросов будет подробно рассмотрен нами позднее (см. гл. 9).

**Роль уравнения состояния.** Полученные соотношения, определяющие свойства веществ, при всем разнообразии их структуры и физического содержания выражаемых ими связей сходны в том, что все они построены с использованием термических характеристик. Если уравнение состояния вещества известно, то эти характеристики можно считать величинами заданными, так как их определение сводится к элементарному дифференцированию. К сожалению, для реальных веществ мы не располагаем достаточно надежными уравнениями состояния, и поэтому применение рассматриваемых соотношений в аналитической форме становится невозможным. Задачу в полном объеме приходится решать с помощью численных методов — на первой стадии при определении характеристик по  $p, v, T$  данным осуществляется численное дифференцирование, на второй — если того требует содержание задачи — численное интегрирование. Вынужденный отказ от аналитической формы исследования создает особые трудности, если целью исследования является определение общих закономерностей.

Здесь уместно заметить, что было бы неправильно совсем не учитывать возможностей, связанных с применением уравнения состояния идеального газа. В известных условиях — и это не столь уже редкий случай — решение в идеально-газовом приближении обеспечивает точность, достаточную для практических целей. Вместе с тем соотношения, полученные на основе чрезвычайно простого уравнения состояния идеального газа, отличаются простотой

математической структуры — качество весьма ценное, благоприятствующее выяснению физического смысла результатов исследования и обнаружению общих закономерностей. Поэтому применим теперь полученные соотношения к исследованию свойств идеального газа.

#### 4.4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

**Основные соотношения.** Итак, объектом изучения является идеальный газ — вещество, которому соответствует уравнение состояния (3.7):  $pv=RT$ , или в дифференциальной форме:

$$dp/p + dv/v = dT/T. \quad (3.7')$$

Из (3.7') сразу определяются все три термические характеристики: термическая расширяемость

$$(\partial v/\partial T)_p = v/T; \quad (4.18)$$

термическая упругость

$$(\partial p/\partial T)_v = p/T; \quad (4.19)$$

сжимаемость (изотермическая)

$$(\partial v/\partial p)_T = -v/p. \quad (4.20)$$

Уравнения (4.18) и (4.19) характеризуют идеальный газ как вещество, нормальное во всех физически возможных состояниях, так как правые их части представляют собой величины, существенно положительные во всем диапазоне изменения параметров. Из (4.20) с учетом (4.12) сразу определяется адиабатическая сжимаемость:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\frac{1}{k} \frac{v}{p}. \quad (4.21)$$

Свойства теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ . Свойства величины  $k$  определяются свойствами теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ , к рассмотрению которых мы теперь перейдем. Из (4.8) в силу линейности функции  $p(T)$  следует

$$(\partial c_v/\partial v)_T = 0. \quad (4.22)$$

В таком случае должно быть также

$$(\partial c_v/\partial p)_T = 0. \quad (4.22')$$

Таким образом, теплоемкость  $c_v$  не зависит ни от объема, ни от давления и, следовательно, является функцией одной только температуры. Аналогичным образом, доказываем, что согласно (4.8') — как следствие линейности  $v(T)$  — получается

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c_p}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (4.23)$$

и, следовательно, теплоемкость  $c_p$  также полностью определяется заданием температуры:  $c_p = c_p(T)$ .

Интересно обсудить эти результаты под другим углом зрения. В соответствии с (4.5) и (4.5') теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  определяются как производные по температуре от внутренней энергии (при постоянном объеме) и энтальпии (при постоянном давлении) соответственно. Как следует из второго уравнения системы (3.6), внутренняя энергия идеального газа по определению не зависит от объема (а значит, и от давления). Но в таком случае и ее производная может зависеть только от температуры. Это означает, что теплоемкость  $c_v$  идеального газа есть функция одной только температуры.

Свойства энтальпии непосредственно уравнениями (3.6) не определяются. Но, как легко убедиться, второе уравнение эквивалентно требованию, чтобы энтальпия была функцией одной только температуры. Действительно, в случае идеального газа

$$i = u + pv = u + RT.$$

Но одновременно  $u = u(T)$ , и, значит, энтальпия определена как сумма двух слагаемых, зависящих только от температуры. Таким образом,  $i = i(T)$  и соответственно

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (4.24)$$

Отсюда аналогично предыдущему сразу следует, что теплоемкость  $c_p$  идеального газа — функция одной только температуры. Итак, мы пришли к тем же результатам, но совершенно другим путем. Возможность получения одних и тех же результатов на основе столь различных исходных данных заставляет задуматься. В первом случае уравнения (4.22) — (4.23) получены как частный случай (4.8) и (4.8') применительно к свойствам идеального газа. При этом общие уравнения (4.8) и (4.8') представляют собой отдаленное, но чисто математическое (т. е. не связанное с привлечением дополнительных физических знаний) следствие закона сохранения энергии для термодинамической системы. Конкретизация их сводится к присоединению уравнения состояния идеального газа в форме  $pv=RT$ . Во втором случае исходные знания включают в себя первое начало термодинамики (т. е. то же уравнение закона сохранения энергии для термодинамической системы) и систему уравнений (3.6) — уравнение состояния идеального газа и дополнительное условие независимости внутренней энергии от объема.

На первый взгляд это сопоставление свидетельствует о том, что второй метод доказательства независимости теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  идеального газа от объема и давления почему-то нуждается в большем объеме предварительных знаний. Не следует, однако, упускать из вида, что уравнение состояния идеального газа представлено не одинаково в первом случае — как  $pv=RT$ , во втором — как  $pv=R\theta$ . Во второй

форме уравнение выражает строго тот объем знаний, который отвечает должным образом обработанным экспериментальным данным. Переход к первой форме всегда предполагает признание тождественности абсолютной температуры температуре идеально-газовой и, следовательно, связан с привлечением некоторого дополнительного объема знаний. Возникает мысль, что эти знания в каком-то смысле эквивалентны условию независимости внутренней энергии идеального газа от объема. Немного позднее мы вернемся к этому интересному вопросу, а сейчас продолжим изучение свойств теплоемкостей идеального газа. Предварительно только отметим один важный вывод, являющийся прямым следствием изложенных соображений.

Из факта независимости внутренней энергии и энтальпии идеального газа от объема и давления следует, что частные производные в (4.5) и (4.5') должны быть заменены полными производными:

$$c_v = du/dT \text{ и } c_p = di/dT.$$

Соответственно самым общим образом, т. е. в условиях процесса любого вида, для дифференциалов внутренней энергии и энтальпии справедливы уравнения

$$du = c_v dT; \quad (4.25)$$

$$di = c_p dT. \quad (4.25')$$

Как прямое следствие этих двух уравнений получаем

$$di/du = k. \quad (4.26)$$

Обратимся теперь к уравнению (4.9), которым определяется разность между теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$ . Подставляя в него значения производных  $(\partial p/\partial T)_v$  и  $(\partial v/\partial T)_p$ , получаем

$$c_p - c_v = pv/T, \text{ или } c_p - c_v = R. \quad (4.27)$$

Это уравнение заслуживает самого тщательного рассмотрения. Как было показано при обсуждении (4.9), при условии, что внутренняя энергия не зависит от объема (т. е. как раз для идеального газа), имеет место соотношение

$$c_p - c_v = di_p/dT.$$

Таким образом, газовая постоянная определена как удельная работа адиабатического расширения, отнесенная к единице изменения температуры. (Уравнение  $R = di_p/dT$  может быть получено непосредственно из уравнения состояния идеального газа: дифференцируя почленно обе части уравнения в предположении  $p = \text{const}$ , имеем  $p dv = R dT$  и, следовательно,  $di_p = R dT$ .) Уравнение (4.27) получает смысл зависимости, связывающей между собой конкретно заданные количество теплоты и работу, причем обе величины — и это очень важно — допускают непосредственное экспериментальное определение по данным независи-

мых опытов. Именно этот метод был использован Р. Майером (1842 г.) для определения механического эквивалента теплоты. Следует отметить, что С. Карно в научном дневнике при изложении своих новых взглядов на единство природы теплоты и работы дает для механического эквивалента значение, совпадающее с тем, которое Майер получил на десять с лишним лет позднее (Карно умер в 1832 г.). Выдержки из дневника Карно были впервые опубликованы в 70-х годах прошлого столетия (подробнее см. § 10.2).

Вернемся к рассмотрению теплоемкостей. Анализ их свойств показал, что обе теплоемкости являются функциями температуры. Вид функций остается неизвестным. На основании теоретических соображений можно утверждать только, что разность их значений остается постоянной (и равной газовой постоянной  $R$ ). Данные опыта свидетельствуют о том, что теплоемкости являются сравнительно слабыми функциями температуры. В расчетной практике, аппроксимируя функции степенными полиномами вида  $c = c_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$ , обычно при не слишком больших интервалах изменения температуры (в пределах нескольких сотен градусов) ограничиваются линейными зависимостями. Очевидно, что принятые для обеих теплоемкостей аппроксимирующие формулы могут отличаться друг от друга только первым постоянным членом:  $c_{p0} = c_{v0} + R$ .

**Уравнение адиабаты Пуассона.** Нетрудно убедиться, что отношение теплоемкостей представляет собой очень медленно изменяющуюся функцию температуры. Это становится совершенно очевидным, если представить величину  $k$  в виде

$$k = (c_v + R)/c_v = 1 + R/c_v$$

и принять во внимание, что второе слагаемое представляет собой некоторую (зависящую от числа атомов в молекуле газа) долю первого. Поэтому будем считать  $k$  величиной постоянной (полагая, что при изменении температуры в очень широких пределах для  $k$  принимается среднее на интервале значение) и в этом предположении рассмотрим (4.21). Переписав это уравнение в виде

$$\left[ k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right]_s = 0,$$

сразу находим его интеграл:

$$pv^k = f(s).$$

Для изэнтропийного процесса ( $s = \text{const}$ ) будем иметь

$$pv^k = \text{const}. \quad (4.28)$$

Вдоль изэнтропы (обратимой адиабаты) величина  $pv^k$  сохраняет неизменное значение. Мы пришли к соотношению, известному под названием уравнения адиабаты Пуассона.

Уравнения для  $ds$ . Уравнения (4.16) и (4.16') для дифференциала энтропии применительно к идеальному газу принимают вид

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv \text{ и } ds = \frac{c_p}{T} dT - \frac{v}{T} dp,$$

или

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}; \quad (4.29)$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}. \quad (4.29')$$

Соответственно из (4.17) и (4.17') для изменения энтропии при конечном процессе получаем

$$\Delta s \equiv s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT + R \ln \frac{v_2}{v_1}; \quad (4.30)$$

$$\Delta s \equiv s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.30')$$

Напомним, что подынтегральные выражения представляют собой функции температуры, хорошо аппроксимируемые степенными полиномами, — интегрирование превращается в элементарную операцию. При не слишком больших изменениях температуры интегралы с достаточной степенью точности могут быть представлены в виде  $c_{vm} \ln(T_2/T_1)$  и  $c_{pm} \ln(T_2/T_1)$ , где индексом  $m$  отмечены средние арифметические на интервале  $T_1, T_2$  значения.

О производных  $(\partial u/\partial v)_T$  и  $(\partial i/\partial p)_T$ . Обратимся теперь к уравнениям (4.13) и (4.13') для производных от внутренней энергии и энтальпии по объему и давлению соответственно. Подставляя значения производных  $(\partial p/\partial T)_v$  и  $(\partial v/\partial T)_p$  в эти уравнения, находим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \frac{p}{T} - p = 0; \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T \frac{v}{T} = 0.$$

Этот замечательный результат подтверждает правильность высказанной нами ранее в предположительной форме мысли о существовании внутренней связи между отождествлением температур абсолютной и идеально-газовой, с одной стороны, и определением идеального газа как вещества, удовлетворяющего обоим уравнениям (3.6), с другой. Действительно, уравнение (4.13), полученное как следствие самых общих соотношений (восходящих к единой первооснове — уравнению сохранения энергии) и не связан-

ное с какими бы то ни было соображениями о свойствах исследуемых веществ, приводится к виду  $(\partial u/\partial v)_T = 0$  только в силу того, что рассматривается совместно с уравнением состояния  $pv = R\theta$ , в котором идеально-газовая температура  $\theta$  замещена абсолютной температурой  $T$ . Едва ли требуется более очевидное свидетельство того, что отождествление идеально-газовой температуры  $\theta$  с абсолютной  $T$  неминуемо связано с привлечением дополнительной информации, достаточной для утверждения независимости внутренней энергии идеального газа от объема. Перейдем к систематическому обсуждению в целом проблемы установления соответствия между абсолютной температурой и эмпирической.

## Глава пятая.

### ШКАЛА АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

#### 5.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. ОБЩИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОМЕТРИИ

Содержание задачи. Определим возможно точнее содержание задачи, которую нам предстоит теперь исследовать. Принимается гипотеза (пока это действительно не больше чем очень правдоподобная, но все же гипотеза) о существовании термической координаты состояния. Эта гипотеза имеет фундаментальное значение для всей термодинамики. Она подлежит проверке опытом. Позднее (см. § 10.5) мы подробно рассмотрим соображения, которыми с должной глубиной, соответствующей значению обсуждаемого вопроса, будет обоснована целесообразность выбора идеи существования термической координаты состояния в качестве исходной гипотезы. Пока ограничимся краткими замечаниями, выясняющими суть дела.

Мысль, что основные свойства, обнаруженные при изучении других (не термических) взаимодействий, являются общими для всех энергетических взаимодействий независимо от их рода — в том числе и для термических, возникает совершенно естественно. Особенности равновесных процессов взаимного преобразования количеств воздействия при изменении состояния системы свидетельствуют о глубокой общности свойств всех воздействий. Все количественные результаты, характеризующие эти процессы, получают простое объяснение, если

предположить, что уравнение  $dQ = P dx$  справедливо и для термического количества воздействия, т.е. сопоставить количеству теплоты особого рода величины в качестве термической координаты состояния и термического потенциала. Правда, тем самым утверждается, что обмен теплотой способен вызвать такие изменения состояния системы, которые не воспроизводимы никакой комбинацией воздействий другого рода, а для такого утверждения в общей форме у нас, строго говоря, нет достаточных оснований. Но вместе с тем нет и ни одного факта, противоречащего этому утверждению; напротив, все наши знания, в частности все, что нам известно о поведении термодинамической системы, говорят в пользу понимания термического воздействия как воздействия особого рода (см. также § 10.5). Итак, мы высказываем мысль о существовании величины, представляющей собой термическую координату состояния (существование сопряженного параметра, являясь необходимым следствием, молчаливо принимается), — высказываем как гипотезу, которая нуждается в экспериментальной проверке.

Идея соответствующего эксперимента выясняется из следующих соображений. Объем предварительных знаний (т.е. знаний, полученных до эксперимента и, следовательно, независимо от его результатов), несомненно, включает в себя понимание количества теплоты как термического количества воздействия — это прямое следствие закона эквивалентности теплоты и работы. Столь же бесспорно к этому объему знаний надо отнести ясное понимание того факта, что потенциал термического взаимодействия (т.е. взаимодействия через обмен теплотой) по своей физической природе должен рассматриваться как температура. Этих знаний достаточно для того, чтобы полно и строго определить сущность гипотезы, точнее, ее количественное содержание, в форме утверждения, что в условиях равновесного взаимодействия между системой и окружающей средой всегда, независимо от каких-либо особенностей физической обстановки и свойств системы, справедливо уравнение

$$dQ = T dS. \quad (5.1)$$

Здесь  $dQ$  — элементарное количество теплоты, которой система обменивается с окружающей средой;  $T$  — термический потенциал, представляющий собой температуру, которая определяется вполне универсальным образом (как множитель пропорциональности в уравнении, связы-

вающим элементарное количество теплоты с дифференциалом термической координаты состояния) и именуется поэтому *абсолютной* в отличие от температуры, применяемой на практике и характеризующейся как *эмпирическая* (так как ее определение неизбежно связано с использованием физических свойств тех или иных веществ);  $S$  — термическая координата состояния, понимаемая как физическая величина особого рода (названная энтропией по соображениям, которые будут рассмотрены позднее); мысль, что такая величина действительно существует, составляет суть гипотезы, которая является предметом обсуждения.

Если рассматривать (5.1) безотносительно к вопросу о способах определения численного значения абсолютной температуры (т.е. ее измерения) и ввести соответствующее выражение для элементарного количества теплоты [уравнение (5.1)] в основное уравнение сохранения энергии (2.9), то, как нам хорошо известно, может быть получен весьма обширный круг соотношений, каждое из которых в принципе допустимо избрать в качестве основы для экспериментальной проверки исследуемой гипотезы. В сущности прямым, в наибольшей мере соответствующим смыслу гипотезы экспериментальным подтверждением ее правильности было бы установление того факта, что при возможных различных (но во всех случаях равновесных) условиях удовлетворяется уравнение

$$\oint dQ/T = 0, \quad (5.1')$$

так как это означало бы, что подынтегральное выражение  $dQ/T$  действительно (с достоверностью, присущей опытным фактам) представляет собой дифференциал определенной физической величины, являющейся функцией параметров состояния. Приходится, однако, признать, что этот очень простой по идее и обладающий большой доказательной силой эксперимент трудно реализуем и вообще едва ли может быть осуществлен с той степенью точности, которая соответствует значению исследуемой проблемы. Поэтому основу для постановки опыта следует искать среди соотношений, более удобных в этом смысле, пусть даже они представляют собой по отношению к уравнению (5.1) достаточно отдаленные (но, конечно, вполне строгие) следствия.

Ясно, что при всех обстоятельствах независимо от теоретической концепции задуманного опыта обязатель-



ной предпосылкой его реализации является установление соответствия между абсолютной температурой, входящей в качестве одной из основных переменных в теоретически полученные уравнения, и эмпирической температурой, определяемой в процессе экспериментального исследования. К рассмотрению этого вопроса мы теперь перейдем, имея в виду следующее. Путь, который привел от качественного представления об интенсивности теплового ощущения как основы для суждения об «уровне нагретости тел» к количественному понятию температуры, измеренной по эмпирической шкале, общеизвестен. Поэтому общих основ термометрии мы коснемся лишь слегка, ограничившись самым необходимым. Внимание будет сосредоточено на вопросах, существенных непосредственно для интересующей нас проблемы связи между температурами абсолютной и идеально-газовой. Эти вопросы мы попытаемся обсудить с возможной полнотой и глубиной, анализируя их в строго термодинамическом аспекте.

**Принципы построения линейной шкалы.** Измерение температуры основано на принципе замещения ее как объекта измерения некоторой другой физической величиной. В качестве такого рода объекта непосредственного измерения может быть избрана в сущности любая величина, являющаяся количественной мерой зависящего от температуры свойства вещества, при том, однако, непреложном условии, что эта величина и температура вещества связаны между собой как взаимно однозначные функции. Практически на выбор этой величины (точнее говоря, на выбор свойства и самого вещества) существенно влияют дополнительные соображения, связанные в первую очередь с ее чувствительностью к изменению температуры и воспроизводимостью условий, обеспечивающих однозначность ее зависимости от температуры. По совокупности всех признаков принимается решение относительно выбора *термометрического вещества и термометрического свойства*.

Следующим шагом является построение эмпирической шкалы температуры (соответствующей сделанному выбору). Пусть термометрическое свойство количественно представляется величиной, для которой примем обозначение  $a$ . В таком случае задача заключается в установлении соответствия между значениями величины  $a$  и температуры  $t$  — конкретно между значением  $a$ , которое непосредственно регистрируется как показание прибора, и тем значением  $t$ , которое считается со шкалы в качестве показания измерителя температуры (иначе говоря, должен быть установлен принцип градуировки прибора как термометра). Наиболее распространенная (но не единственно возможная) форма этой операции может быть охарактеризована как метод двух точек.

Выбираются два состояния, которые достаточно надежно могут быть воспроизведены с той степенью точности, которая необходима

для того, чтобы соответствующие им значения  $a$  и  $t$  были определены строго однозначно. Отметим, что этим условиям в полной мере удовлетворяют состояния равновесного фазового перехода чистых веществ (см. § 8.4), широко используемые в термометрии. Соответственно показаниям прибора при двух выбранных состояниях на шкале отмечаются две реперные точки. Этим выделяется база шкалы, которой в соответствие ставятся интервалы значений обеих величин:  $\Delta a \equiv a'' - a'$  и  $\Delta t \equiv t'' - t'$ . Для построения линейной шкалы (т. е. шкалы, удовлетворяющей условию  $\Delta_2 t / \Delta_1 t = \Delta_2 a / \Delta_1 a$ , где через  $\Delta_1 t$  и  $\Delta_1 a$  обозначены соответствующие друг другу разности значений  $a$  и  $t$ ), которая фактически является единственной, получившей практическое применение (хотя принципиально отнюдь не единственно возможной), надо выполнить следующую процедуру. Весь интервал  $\Delta a \equiv a'' - a'$  разбивается на произвольно выбранное число  $n$  равных делений. Изменение  $t$ , отвечающее изменению  $a$  на одно деление, принимается за единицу измерения температуры. Очевидно, при таком соглашении относительно единицы измерения будем иметь  $t'' - t' \equiv \Delta t = n$ .

Любому другому интервалу  $\Delta a$  отвечает  $n_1$  таких же делений, и, следовательно,  $\Delta_1 t = n_1$ . Условие линейности шкалы выполнено.

Резюмируя, отмечаем, что операция измерения температуры посредством прибора любого типа имеет в своей основе в качестве совершенно обязательной предпосылки условие полного термического равновесия системы, образованной исследуемым телом и измерителем температуры.

## 5.2. ИДЕАЛЬНО-ГАЗОВАЯ ШКАЛА ТЕМПЕРАТУРЫ

**Стоградусная шкала.** Идеальный газ, отличающийся исключительно простой физической структурой, обладает в качестве термометрического вещества весьма существенными достоинствами, среди которых отметим высокую чувствительность по отношению к термическим воздействиям, точную воспроизводимость с необходимой полнотой его состояний (соответственно строгое постоянство свойств) и чрезвычайную простоту количественных связей между характеристиками различных свойств. Рассмотрим последовательно стадии создания измерителя температуры, основанного на использовании идеального газа как термометрического вещества. При этом сосредоточим внимание на существе проблемы, оставив в стороне все, что относится к реализации прибора. Таким образом, предметом обсуждения будет вопрос о принципах построения идеально-газовой температурной шкалы.

Первым по времени (1662 г.) соотношением, устанавливающим количественную связь между свойствами иде-

ального газа, является зависимость, определяющая объем и давление газа (при фиксированной его температуре) как величины, обратно пропорциональные одна другой. Запишем это соотношение в виде

$$pV = F(t), \quad (5.2)$$

где  $F$  — символ взаимно однозначной функции.

Уравнение (5.2) известно под названием закона Бойля — Мариотта и действительно представляет собой экспериментально установленный закон — в его основе лежат данные опыта, при выполнении которого достаточно констатировать неизменяемость температуры и, следовательно, нет необходимости ее измерять (т. е. достаточно располагать термоскопом — прибором, не снабженным температурной шкалой). Как следует из этого закона, произведение  $pV$  может быть выбрано в качестве термометрического свойства. Очевидно, что произведение  $pV$  как термометрическое свойство допускает замену двумя другими, ему эквивалентными, но практически более удобными свойствами: объемом  $V$  при постоянном давлении  $p$  или давлением  $p$  при постоянном объеме  $V$ . С принципиальной точки зрения оба варианта равноценны; окончательный выбор определяется соображениями технического характера (простотой осуществления, точностью измерения и т. п.). Соответственно двум этим вариантам условие линейности шкалы принимает вид

$$\left| \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \right|_{p=\text{const}}, \quad (5.3)$$

или

$$\left| \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \right|_{V=\text{const}}. \quad (5.3')$$

Если теперь в качестве реперных выбрать точки равновесного перехода воды при нормальном давлении из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное и принять для полных интервалов изменения обеих величин (между реперными точками) обозначения  $\Delta t$  и  $\Delta V$  (без индексов), то уравнение (5.3) приведет к виду

$$\left| \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \right|_{p=\text{const}}.$$

Если далее условиться, что нижняя реперная точка принимается для температуры за начало отсчета (причем

соответствующее значение объема обозначается  $V_0$ ), то предыдущее уравнение можно переписать в виде

$$\left| \frac{t_i}{\Delta t} = \frac{V_i - V_0}{\Delta V} \right|_{p=\text{const}}, \quad \text{откуда} \quad \left| V_i = V_0 \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0 \Delta t} t_i \right) \right|_{p=\text{const}},$$

или

$$\left| V_i = V_0 (1 + \alpha_p t_i) \right|_{p=\text{const}}, \quad (5.4)$$

где  $\alpha_p = \Delta V / (V_0 \Delta t)$  — температурный коэффициент объемного расширения.

Численное значение коэффициента  $\alpha_p$ , очевидно, зависит от того, на сколько равных делений разбивается весь базовый интервал. Исторически сложилось так, что большую роль в развитии теоретических основ учения о температуре сыграла стоградусная шкала ( $n=100$ ), которой соответствуют единица измерения  $^{\circ}\text{C}$  и температуры равновесных фазовых переходов воды из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное  $0^{\circ}\text{C}$  и  $100^{\circ}\text{C}$ . При таком построении температурной шкалы коэффициент  $\alpha_p$  для каждого данного газа становится вполне определенной по численному значению физической константой. Согласно закону Гей-Люссака (1802 г), который рассматривается как совершенно точный по отношению к веществам, находящимся в идеально-газовом состоянии (т. е. воспроизводится с очень высокой степенью точности при достаточно низком давлении:  $p \rightarrow 0$ ), коэффициент  $\alpha_p$  для всех газов имеет одинаковое численное значение: по Гей-Люссаку  $\alpha_p = 1/273^{\circ}\text{C}^{-1} = 0,00366^{\circ}\text{C}^{-1}$ ; по данным современных измерений  $\alpha_p = 0,003661^{\circ}\text{C}^{-1}$ , или  $\alpha_p = 1/273,15^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

В силу полной симметрии уравнения (5.2) по отношению к  $p$  и  $V$  должно быть также

$$\left| p_i = p_0 (1 + \alpha_v t_i) \right|_{V=\text{const}}, \quad (5.4')$$

где  $\alpha_v = |\Delta p / p_0 \Delta t|$  — температурный коэффициент термической упругости. Это уравнение, являющееся прямым следствием законов Бойля — Мариотта и Гей-Люссака, называют иногда законом Шарля.

**Идеально-газовая шкала.** Температурная шкала, в сущности, построена. Однако ее можно существенно улучшить. Условие линейности шкалы (5.3), которым устанавливается соотношение пропорциональности для разностей значений температуры и соответствующих им значений термометрического свойства (т. е. величины, это свойство представляющей), имеет своим естественным следствием зависимость, определяющую связь между обеими величинами

как линейную функцию — уравнения (5.4) и (5.4'). Здесь легко добиться заметного упрощения посредством преобразования линейной зависимости в прямую пропорциональность; для этого достаточно соответствующим образом перенести начало отсчета температуры. Действительно, согласно (5.4) имеем

$$\left| \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_0 \alpha_p \left( t_2 + \frac{1}{\alpha_p} \right)}{V_0 \alpha_p \left( t_1 + \frac{1}{\alpha_p} \right)} \right|_{p=\text{const}}, \text{ или } \left| \frac{V_2}{V_1} = \frac{t_2 + \frac{1}{\alpha_p}}{t_1 + \frac{1}{\alpha_p}} \right|_{p=\text{const}}$$

Введя обозначение  $t + 1/\alpha_p \equiv \theta$ , т. е.  $\theta \equiv t + 273,15^\circ\text{C}$ , окончательно получим  $|V_2/V_1 = \theta_2/\theta_1|_{p=\text{const}}$  и аналогично  $|p_2/p_1 = \theta_2/\theta_1|_{v=\text{const}}$ .

Таким образом, смещение точки начала отсчета температуры на  $273,15^\circ\text{C}$  вниз по отношению к нулевой точке стоградусной шкалы имеет своим следствием чрезвычайное упрощение количественных соотношений между параметрами всех веществ, которые допустимо рассматривать как идеальные газы. Соответственно и уравнение идеально-газового состояния приводится к предельно простой форме. Перепишем полученные соотношения, отнеся их к единице массы вещества:

$$pv = f(\theta), \quad v/\theta = \varphi(p), \quad p/\theta = \Psi(v).$$

Преобразуем эти уравнения: первое — посредством деления, второе и третье — умножением на аргумент правой части каждого из них:

$$pv/\theta = f(\theta)\theta^{-1}, \quad pv/\theta = \varphi(p)p, \quad pv/\theta = \Psi(v)v,$$

следовательно,

$$f(\theta)\theta^{-1} = \varphi(p)p = \Psi(v)v.$$

Это двойное уравнение, очевидно, может быть удовлетворено только при том условии, если ни одно из входящих в него произведений не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от объема. Но в таком случае эти произведения, а значит, и выражение  $pv/\theta$  относятся к категории величин, определяемых как физические константы. Принимая для полученной константы название *газовой постоянной* и обозначение  $R$ , приходим к хорошо нам знакомому уравнению Клапейрона — первому из системы уравнений (3.6):

$$pv = R\theta.$$

Итак, построена шкала  $\theta$ -температуры, по существу представляющая собой рационализированную модификацию стоградусной шкалы. Эта модификация обладает несомненными достоинствами — ее использование связано с существенным упрощением всех соотношений, характеризующих свойства идеальных газов с количественной стороны. Конечно, это очень важно — надо должным образом оценить удобства, создаваемые тем самым при количественных исследованиях и расчетах, относящихся к такому классу веществ, как идеальные газы. Но вместе с тем надо со всей отчетливостью установить, что речь здесь идет о преимуществах технического характера: в конечном счете все сводится именно к удобствам, создаваемым переходом к  $\theta$ -шкале, и было бы неправильно искать здесь какие-то другие побудительные мотивы принципиального содержания. Надо также дать себе отчет в том, что преобразование стоградусной шкалы в  $\theta$ -шкалу всецело связано с конкретными свойствами идеальных газов и что в его основе лежат чисто эмпирические знания ( $\alpha_p = \alpha_v = 1/273,15^\circ\text{C}^{-1}$ ). Таким образом, приходится констатировать, что  $\theta$ -шкала в полной мере характеризуется чертами, типичными для эмпирической шкалы.

Однако немного позднее нам откроется совершенно иной аспект обсуждаемой проблемы — аспект, в известной мере подготовленный предшествующим анализом свойств идеально-газового состояния (см. § 4.4). И в этой связи необходимо напомнить о том, что уравнение идеально-газового состояния должно рассматриваться в совокупности со вторым уравнением системы (3.6), которым устанавливается независимость внутренней энергии идеального газа от его объема. Как показывает опыт, с приближением вещества к идеально-газовому состоянию точность обоих уравнений — степень соответствия их реальным свойствам вещества — возрастает параллельно. В них находят выражение различные, но органически связанные между собой свойства вещества в идеально-газовом состоянии, и в этом смысле они представляют единое неразделимое целое.

Естественно назвать  $\theta$ -шкалу идеально-газовой шкалой температуры, а температуру  $\theta$  — *идеально-газовой температурой*.

### 5.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Предварительные замечания.** Приступаем к последней стадии нашего исследования — определению вида количественной связи между абсолютной температурой и темпе-

ратурой, отсчитываемой по идеально-газовой шкале (которая представляет собой частную форму эмпирической шкалы). Важная особенность этой задачи заключается в том, что измерение абсолютной температуры не может быть основано на использовании эффекта, в какой-либо мере зависящего от частных условий процесса, в которых производятся измерения (в том числе от свойств веществ, участвующих в процессе), — это полностью исключено по самому определению понятия абсолютной температуры. Принцип, который принимается для построения шкалы абсолютной температуры, должен быть связан с наиболее общими, фундаментальными идеями термодинамики — только при этом условии температуру, отсчитываемую по шкале, возможно считать абсолютной. В этом смысле шкала абсолютной температуры есть абсолютная шкала температуры, которой присвоено наименование термодинамической шкалы температуры. Таким образом, интересующая нас задача включает в себя два вопроса, подлежащие решению: первый — выбор принципа построения абсолютной шкалы и второй — установление количественного соответствия между обеими шкалами. Рассмотрим эти вопросы последовательно.

Прежде всего необходимо строго очертить круг знаний, которые независимы по отношению к обсуждаемой задаче и поэтому могут быть положены в основу ее решения. Несомненно, этот круг включает в себя весь объем знаний, которые содержатся в основном уравнении сохранения энергии (2.9) и раскрываются в соотношениях, являющихся его прямым математическим следствием (разумеется, пока они рассматриваются в общем виде). При конкретизации этих соотношений применительно к термическим взаимодействиям требуется большая осторожность. отождествление термического количества воздействия с количеством теплоты и термического потенциала, по его физической природе, с температурой (т. е. определение его как некоторой, особым образом определяемой температуры) тоже не выводит нас за пределы очерченного круга (см. § 5.1). Но этим и ограничиваются те знания, на которые в дальнейшем допустимо опираться (заметим, что их экспериментальное обоснование связано с выполнением только таких измерений температуры, посредством которых определяются разности ее численных значений).

Начиная с полной отчетливостью установить, что при решении интересующей нас задачи правомерно привлекать только такие соотношения, экспериментальная реализация

которых не приводит к необходимости определения численного значения абсолютной температуры (и, следовательно, возможно ограничиться измерением разностей ее значений). Но в таком случае решение вообще ни в какой форме не должно содержать конкретных значений энтропии, так как обязательной предпосылкой возможности их определения является знание абсолютной температуры. Имея в виду все эти ограничения, перейдем к рассмотрению первого вопроса — выбора принципа построения шкалы температуры, являющейся абсолютной в ранее установленном смысле.

**Простейший метод построения шкалы абсолютной температуры.** В поисках оснований для рационального выбора принципа построения шкалы абсолютной температуры естественно обратиться к процессу теплообмена в его равновесной обратимой форме между элементами окружающей среды существенно различной температуры. Процесс этот был предметом весьма подробного обсуждения при сравнительном анализе свойств равновесных и неравновесных взаимодействий (§ 2.4), ему посвящена заключительная часть этого параграфа. Получены очень характерные результаты, отражающие присущую процессу глубокую специфику и определяющие количественные закономерности его развития. Для последующего чрезвычайно важно, что все количественные результаты отличаются высокой степенью общности, в сущности, они являются продуктом непосредственной конкретизации (т. е. прямого замещения количества воздействия количеством теплоты и потенциала взаимодействия абсолютной температурой без каких-либо дополнительных условий) соотношений, справедливых для произвольно выбранной системы с двумя степенями свободы любого рода. Для нас наибольший интерес представляет уравнение (2.12'), которым устанавливается связь между количествами теплоты, определяющими конечный итог обменного процесса, с одной стороны, и абсолютными температурами тел, участвующих в процессе, с другой. Представим это уравнение в виде

$$Q''/Q' = T''/T'. \quad (5.5)$$

Здесь  $Q'$  и  $Q''$  — количества теплоты, отдаваемой первым телом и получаемой вторым;  $T'$  и  $T''$  — абсолютные температуры первого и второго тела соответственно.

Относительно направления процесса никаких условий не принимается. Поэтому возможно как  $T' > T''$ , так и

$T' < T''$ . (Иными словами, можно в равной мере рассматривать процесс равновесного переноса теплоты как с верхнего температурного уровня на нижний, так и с нижнего на верхний — полная независимость количественных соотношений от направления процесса установлена нами со всей необходимой строгостью ранее, см. § 2.4.)

Принципиально говоря, (5.5) может быть принято в качестве той исходной зависимости, которая должна быть положена в основу построения шкалы абсолютной температуры. Действительно, из этого уравнения сразу получается соотношение

$$\Delta T/T = \Delta Q/Q, \quad (5.5')$$

где  $\Delta T$  — положительная разность температур;  $\Delta Q$  — положительная разность количеств теплоты;  $T$  и  $Q$  — взаимно соответствующие температура и количество теплоты (т. е.  $T'$  и  $Q'$  или  $T''$  и  $Q''$ ). Решая уравнение (5.5') относительно абсолютной температуры  $T$ , находим

$$T = \Delta T(Q/\Delta Q). \quad (5.6)$$

Все три величины, входящие в правую часть (5.6), могут быть найдены из опыта, по крайней мере, выполненный нами анализ рассматриваемой физической ситуации не дает никаких оснований считать возможность их экспериментального определения исключенной по каким-либо соображениям принципиального характера. Таким образом, для абсолютной температуры получается однозначным образом установленное численное значение. Это значит, что начало отсчета абсолютной температуры строго фиксировано — шкала абсолютной температуры построена. Небесполезно еще раз специально отметить, что принцип построения этой шкалы основан на замещении измерения абсолютной температуры измерением такой универсальной величины, как количество теплоты (термическое количество воздействия). Рассмотрим подробнее вопрос о конкретных условиях реализации рассматриваемого метода создания термодинамической шкалы температуры — в особенности все, что связано с подлежащими выполнению экспериментальными процедурами.

Вернемся к рассуждениям (§ 2.4), конечным результатом которых является уравнение (2.12') или, что то же самое, (5.5). Для нас не подлежит сомнению, что эти рассуждения являются совершенно строгими и имеют ясный физический смысл, пока мы рассматриваем их в общем виде (хотя, не располагая еще шкалой абсолютной темпе-

ратуры, мы не в состоянии поставить в связь с величинами  $T'$  и  $T''$  какие-либо численные значения). Пока предметом исследования были общие свойства процесса равновесного теплообмена между двумя телами различной температуры  $T'$  и  $T''$  безотносительно к конкретным значениям его параметров, невозможность связать эти величины с определенными численными значениями, конечно, не могла явиться источником какого-либо беспокойства и вообще оставалась вне поля зрения. Интересующая нас теперь задача поставлена совершенно иначе. Величины  $T'$  и  $T''$  рассматриваются совместно с данными измерения температур тех же тел в некоторой эмпирической шкале, причем разность  $\Delta T \equiv |T' - T''|$  определяется через разность эмпирических температур (в частности, разности полагаются равными). Легко, однако, убедиться, что присоединение этого добавочного условия никак не может отразиться на полученном ранее общем соотношении. Уравнение (2.12'), или (5.5), — прямое математическое следствие того факта, что в условиях равновесного теплообмена количества теплоты  $Q'$  и  $Q''$  определяются как произведения соответствующих температур  $T'$  и  $T''$  на один и тот же множитель ( $\Delta S \equiv |S_2 - S_1|$ ) совершенно независимо от каких-либо дополнительных условий, и поэтому вопрос о его справедливости вообще не может быть поставлен в какую-либо связь со значением разности температур. Это бесспорное соображение получает особую наглядность, если обратиться к рис. 2.2.

Здесь представлены отображенные на плоскость  $P$ ,  $x$  (применительно к рассматриваемой нами задаче — на плоскость  $T$ ,  $S$ ) круговые процессы, совершаемые при обратимом переносе теплоты с верхнего температурного уровня  $T'$  на нижний  $T''$  (или с нижнего на верхний) промежуточной системой, применение которой создает возможность осуществления равновесное взаимодействие между телами различной температуры. Строго говоря, этой диаграммой нельзя воспользоваться при исследовании нашей задачи по самой ее постановке. Объем предварительных знаний достаточен для того, чтобы определить взаимное расположение изотерм  $T' = \text{const}$  и  $T'' = \text{const}$ , но и только. Очевидно, они представляют собой две параллельные прямые, перпендикулярные оси температур и выделяющие на ней отрезок, длина которого устанавливается непосредственно выбором масштаба для этой оси (так как разность температур  $\Delta T$  задана по условию). Но расположение оси абсцисс остается неопределенным: можно только сказать, что это — прямая, параллельная обеим уже нанесенным на диаграм-



му изотермам и проходящая где-то ниже них. Иначе говоря, приходится ограничиться утверждением, что ось абсцисс принадлежит семейству прямых, перпендикулярных оси температур (ограниченному сверху прямой, соответствующей меньшей из температур). Предварительные знания не могут содержать никаких оснований для выделения той единственной прямой, которая является осью абсцисс, — выделение этой прямой эквивалентно решению задачи построения абсолютной шкалы, так как производилась бы фиксация на плоскости  $T, S$  местоположения нулевой изотермы (т. е. фиксация на оси температур точки начала отсчета).

Таким образом, невозможно установить, которая из прямых, перпендикулярных оси температур, есть ось абсцисс, и, следовательно, диаграмма  $T, S$  не может быть построена. Однако это нисколько не мешает использованию геометрических представлений для доказательства справедливости (5.5). В самом деле, количества теплоты  $Q'$  и  $Q''$  на диаграмме  $T, S$  определяются как площади прямоугольников с общим основанием на оси абсцисс, причем высоты их равны отрезкам оси ординат между точками пересечения ее с осью абсцисс, с одной стороны, и изотермами  $T' = \text{const}$  и  $T'' = \text{const}$ , с другой. Нам неизвестны длины всех этих отрезков — ни длина участка оси абсцисс, на который опираются оба прямоугольника (его протяженность соответствует в каком-то масштабе некоторой разности энтропий  $\Delta S$ ), ни длины отрезков, которыми измеряются высоты прямоугольников и одновременно в принятом масштабе для оси ординат определяются значения температур  $T'$  и  $T''$ . Но эти знания нам сейчас — при выводе уравнения (5.5) — и не нужны. Для всего дальнейшего существенно только то, что основанием обоих прямоугольников служит один и тот же отрезок и что высоты прямоугольников определяют собой значения абсолютных температур. Очевидно, отсюда непосредственно независимо от каких бы то ни было добавочных условий следует, что количества теплоты  $Q'$  и  $Q''$  относятся, как температуры  $T'$  и  $T''$ . В сущности геометрическая интерпретация (5.5) сводится к утверждению, что площади прямоугольников, имеющих общее основание, пропорциональны их высотам. В том, что это соотношение справедливо самым общим образом, безотносительно к размерам сопоставляемых фигур, не может возникнуть никаких сомнений.

Итак, уравнение (5.5), а следовательно, и уравнение (5.6) надо считать строго обоснованным и тщательный

анализ трудностей, обусловленных ограниченностью объема исходных знаний убеждает нас в этом. Вместе с тем уравнение (5.6), как было установлено, по самому смыслу содержащихся в нем связей является выражением очень рациональной идеи экспериментального определения начала отсчета на шкале абсолютной температуры. Поэтому в соответствии с ранее намеченным планом рассмотрим весь круг вопросов, связанных с постановкой эксперимента, реализующего эту идею. С целью достигнуть высшего возможного уровня отчетливости и наглядности (это особенно желательно при обсуждении столь принципиального и общего вопроса) изложению во всех его частях придается совершенно конкретный характер. При этом предполагаются такие условия осуществления основного процесса (обратимого теплообмена между двумя телами различной температуры), которые в наибольшей степени соответствуют существу исследуемой задачи, т. е. самым простым и непосредственным путем ведут к ее решению.

**Об экспериментальной реализации метода и достижимой точности.** Рассматривается процесс равновесного переноса теплоты с верхнего температурного уровня на нижний. Температуры взаимодействующих тел в течение всего процесса сохраняют неизменные значения  $T'$  и  $T''$ , причем  $T' > T''$ . В качестве промежуточного звена, посредством которого осуществляется равновесное взаимодействие между обоими телами, используется система, представляющая собой газообразное вещество в деформируемой теплопроницаемой оболочке. Для температур  $T'$  и  $T''$  принимаются значения, соответствующие реперным точкам стоградусной шкалы: температура равновесного перехода воды из жидкого состояния в газообразное (для  $T'$ ) и из твердого в жидкое (для  $T''$ ).

Проследим теперь за ходом осуществления кругового квазистатического процесса, который должна совершить промежуточная система. При этом будем отображать состояние, через которые проходит система, на координатную плоскость  $T, S$ . Нанесем предварительно на эту плоскость изотермы, соответствующие температурам взаимодействующих тел (рис. 5.1). Построением этого участка диаграммы пока приходится ограничиться, так как взаимным рас-

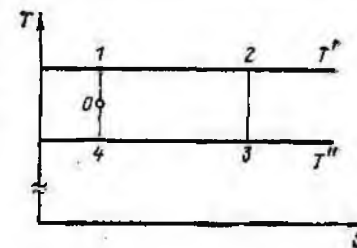


Рис. 5.1

положением изотерм масштаб для оси температур определен и, следовательно, не располагая значениями абсолютных температур  $T'$  и  $T''$ , мы не в состоянии выяснить истинное местоположение оси абсцисс (т. е. установить, на каком именно расстоянии от точки пересечения, например, с изотермой  $T''$  следует нанести на оси температур в соответствии с выбранным масштабом точку начала координат). Поэтому ось абсцисс представлена на рисунке по существу условно прямой, пересекающей ось температур под прямым углом в точке, удаленной от верхней части диаграммы (конкретно — от точки пересечения оси температур с изотермой  $T''$ ) на какое-то неизвестное нам расстояние — эта неопределенность подчеркивается разрывом линии, изображающей ось ординат.

Наше намерение графически отобразить изменение состояния промежуточной системы осуществляется не так просто, как это может показаться с первого взгляда. Во всяком случае, работа, которую нам предстоит выполнить, весьма существенно отличается от обычной операции построения  $T, S$ -диаграммы заданного процесса (да еще столь простого — две изотермы, две адиабаты). Дело не только в том (и даже не столько в том), что неизвестно расположение оси абсцисс. Если по этой причине невозможно сопоставить отдельным точкам плоскости определенные значения абсолютной температуры, то количественная оценка изменения температуры при переходе из одной точки в другую производится без каких-либо затруднений. Следовательно, любой точке плоскости соответствует строго фиксированная относительная температура (отсчитываемая, например, от одной из реперных точек). В отличие от этого в отношении энтропии вообще невозможны никакие количественные суждения — ни абсолютные, ни относительные. В сущности все, что можно сказать об изменении энтропии при переходе из одной точки плоскости в другую, сводится к совершенно тривиальному утверждению, что энтропия остается неизменной при перемещении в направлении, параллельном оси ординат, возрастает при перемещении вправо и убывает при перемещении влево.

Из всего изложенного следует, что заданной на плоскости точке нельзя поставить в соответствие однозначным образом определенное состояние системы, так как информация, получаемая при фиксации положения точки на плоскости, дает основания только для установления значения температуры. Но это означает, что точки плоскости непосредственно не могут рассматриваться как фигуратив-

ные: для того чтобы состояние, представленное точкой на плоскости, возможно было выделить из множества состояний той же температуры, для возможности его идентификации и воспроизведения необходима дополнительная информация, содержащая данные относительно значения по крайней мере еще одного параметра — давления или объема. Имея это в виду, приступим к построению интересующего нас графика.

Пусть в исходном состоянии промежуточной системы ее температура ниже температуры первого тела. В таком случае посредством адиабатического сжатия приведем систему к температуре  $T'$  и затем осуществим ее сопряжение (термический контакт) с этим телом. Точка пересечения адиабаты сжатия с изотермой  $T' = \text{const}$  соответствует состоянию системы в рассматриваемых условиях, но, как явствует из предыдущего, не определяет его с необходимой полнотой. Для устранения оставшейся неопределенности достаточно измерить давление в системе (измерение давления следует предпочесть как более простое и точное). Теперь состояние системы, первое в ряду равновесных состояний, через которые ей предстоит пройти в процессе взаимодействия с обоими телами, определено однозначно. Отметим на плоскости  $T, S$  соответствующую точку начала кругового процесса цифрой 1.

Первым элементом кругового процесса является изотермическое расширение, на протяжении которого температура системы поддерживается на неизменном уровне  $T'$  благодаря подводу теплоты от термически сопряженного с ней первого тела. Изотермическое расширение заканчивается в состоянии, которое отображается на диаграмме точкой 2 и определяется соответствующим давлением  $p_2$ . Это состояние, говоря принципиально, может быть выбрано совершенно произвольным образом (однако, имея в виду, что обсуждаются условия реализации эксперимента, отметим следующее: от соотношения между давлениями  $p_1$  и  $p_2$  зависят количества теплоты  $Q'$  и  $Q''$ , которые не должны принимать слишком малые значения во избежание чрезмерных погрешностей измерения). В точке 2 тепловой контакт системы с источником прерывается, и она подвергается тепловой изоляции.

Второй элемент кругового процесса также представляет собой расширение системы. Развитие процесса продолжается в том же направлении, но характер его изменяется — изотермическое расширение уступает место адиабатическому. Эта стадия расширения в отличие от предыдущей

не может быть закончена в произвольно выбранном состоянии, ибо система должна прийти в тепловое равновесие со вторым телом. Таким образом, состояние системы в конце расширения предопределено — ему соответствует точка пересечения адиабаты с изотермой  $T'' = \text{const}$  (точка 3). Система, охлажденная до температуры  $T''$ , приводится в термическое сопряжение со вторым телом, и начинается ее изотермическое сжатие. Этот элемент кругового процесса надо предварительно обсудить.

Напомним, что процесс изотермического сжатия, при котором теплота передается второму телу и, следовательно, осуществляется основной интересующий нас эффект — перенос теплоты на нижний температурный уровень, одновременно является средством выполнения совершенно обязательной операции — восстановления начального значения энтропии системы. Очевидно, что тем самым устанавливается особое ограничительное требование, которому надо подчинить выбор конечного состояния рассматриваемого процесса. Вместе с тем непосредственно совершенно не ясно, каким образом в ходе эксперимента это требование реально может быть выполнено. Как уже было отмечено, какие бы то ни было количественные определения, относящиеся к энтропии, полностью исключены: нам не известны (и не могут быть известны) значения энтропии ни в начальном (1), ни в промежуточных (2 и 3) состояниях системы; невозможно также перейти к изменениям энтропии от количеств теплоты  $Q'$  и  $Q''$ , которыми система обменивается с источниками, так как не известны (и не могут быть известны) значения абсолютных температур источников  $T'$  и  $T''$ . Однако более внимательное рассмотрение вопроса показывает, что эти кажущиеся очень серьезными трудности легко преодолеваются.

Ограничительное условие, налагаемое на процесс изотермического сжатия системы, вовсе не содержит требования, чтобы конечному состоянию этого процесса соответствовало определенное значение энтропии. Суть условия заключается в том, что энтропия системы в конце сжатия должна равняться энтропии начального состояния (1). Но это означает в конечном счете только то, что оба состояния должны принадлежать одному и тому же изоэнтропийному процессу. Так, формулируемое дополнительное условие не может стать источником каких-либо трудностей при постановке эксперимента — чтобы его удовлетворить, достаточно выполнить следующую несложную операцию. Предварительно, до начала основного эксперимента (т. е.

до осуществления кругового процесса), система посредством адиабатического расширения приводится к температуре  $T''$  и в этих условиях измеряется давление. Таким образом определяется состояние, которому на диаграмме соответствует точка пересечения адиабаты, проходящей через начальную точку 1, и изотермы  $T'' = \text{const}$ . Отметим эту точку цифрой 4. Очевидно, давление  $p_4$  является тем идентификационным признаком, по которому можно при проведении основного эксперимента установить, что в ходе изотермического сжатия воспроизведено требуемое состояние и эта стадия кругового процесса доведена до конца. Вслед за тем система и тепловой источник разобщаются и система посредством адиабатического сжатия приводится к начальному состоянию. Круговой процесс завершен.

Теперь, когда последовательно, во всех подробностях рассмотрен ход эксперимента, можно с уверенностью сказать, что нет никаких трудностей принципиального характера, препятствующих выполнению в полном объеме соответствующей программы измерений. Особенно существенно, что все температурные измерения строго ограничены рамками чисто разностных определений. Очень интересная ситуация складывается в том случае, если источники термического взаимодействия представляют собой образованные из чистой воды (двухфазные системы (жидкость — газ и жидкость — твердое тело), находящиеся в состоянии равновесного фазового перехода при точно фиксированном постоянном давлении. В этих условиях сам эксперимент в сущности вообще не связан с необходимостью выполнения каких-либо собственно термометрических операций — в отношении теплового состояния системы необходимо лишь констатировать наличие равновесия между ней и источниками (т. е. выполнить чисто термоскопическую процедуру); что же касается количеств теплоты  $Q'$  и  $Q''$ , то их определение сводится к измерению масс сконденсировавшегося пара и растаявшего льда. Важное значение для эксперимента имеет измерение давления. В этой связи небезынтересно отметить, что для проведения единичного опыта (с незафиксированными начальными и конечными состояниями отдельных элементов кругового процесса) достаточно определить одно давление  $p_4$ . Для воспроизведения условий опыта в полном объеме необходимо знать два давления, по одному на каждой адиабате:  $p_1$  (или  $p_4$ ) и  $p_2$  (или  $p_3$ ).

Очень тщательно, шаг за шагом, мысленно мы проследили за ходом эксперимента, проверили все измеритель-

ные процедуры и убедились в том, что задуманный опыт может быть осуществлен. Реализуемость рассматриваемого метода построения термодинамической шкалы при соблюдении всех ограничений, наложенных на выбор средств исследования, надо считать доказанной — выяснено, что исходное уравнение в полной мере сохраняет силу и что соответствующий эксперимент может быть выполнен. Результат этот отнюдь не тривиален: ведь речь идет об экспериментальном методе, сама идея которого рождается и получает развитие на основе анализа процесса (равновесного теплообмена) в координатной плоскости  $T, S$ , в условиях, когда абсолютную температуру измерить принципиально невозможно, а энтропию вообще нельзя связать с какими бы то ни было численными значениями. Необычайно простая по методике обработка данных опыта сводится к определению (по результатам первичных измерений) количеств теплоты  $Q'$  и  $Q''$ , которыми участвующие в процессе тела обмениваются с промежуточной системой, и последующему вычислению комплекса вида  $Q/(\Delta Q)$ , где  $\Delta Q = Q' - Q''$  (а  $Q$  принимает значение  $Q'$  или  $Q''$  в зависимости от того, которая из температур определяется —  $T'$  или  $T''$ ); как было установлено, именно этот комплекс является множителем пропорциональности, связывающим разность температур  $\Delta T = T' - T''$  с соответствующей абсолютной температурой. Поскольку разность температур задана ( $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ ), очевидно, тем самым определяется значение любой из температур:  $T'' = \Delta T(Q''/\Delta Q)$  [или  $T' = \Delta T(Q'/\Delta Q)$ ]. Операция построения термодинамической шкалы температуры доведена до конца.

Теперь, однако, необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Степень точности, с которой надлежит выполнить эту операцию, должна соответствовать возможности современной термометрии. Хорошим эталоном в этом смысле может служить та степень точности, с которой определяется положение начала отсчета идеально-газовой шкалы по отношению к нижней реперной точке стоградусной шкалы. Но в таком случае для комплекса  $Q/(\Delta Q)$  следует получить пять значащих цифр — уровень точности совершенно недоступный ни в настоящее время, ни в ближайшем будущем. Таким образом, принципиальная простота экспериментальной методики оборачивается непреодолимыми трудностями, возникающими при попытке провести эксперимент с требуемой степенью точности. Поэтому мы вынуждены отказаться от фактического приме-

нения рассматриваемого метода и охарактеризовать сложившуюся ситуацию.

Установлена реальная возможность (не осуществляемая по техническим причинам) построения шкалы абсолютной температуры при посредстве экспериментального метода, основанного на использовании в качестве термометрического свойства количества теплоты. С большой отчетливостью выясняется, что единственным допущением, которое при этом приходится принять (как гипотезу, подлежащую последующей проверке), является предположение о существовании энтропии (т. е. термической координаты состояния). Это обстоятельство имеет принципиальное значение для обоснования принятой логической структуры решения проблемы энтропии в целом — предварительно в предположении существования энтропии выполняется построение шкалы абсолютной температуры и, следовательно, создается необходимая предпосылка возможности сопоставления теоретических результатов с данными опыта, а затем экспериментально проверяется правильность многочисленных следствий существования энтропии, т. е. осуществляется экспериментальная апробация исходной гипотезы. Таким образом, анализ процесса равновесного теплообмена как основы метода построения абсолютной шкалы оказался в высшей степени полезным, хотя фактически этот метод не используется.

Перейдем теперь к рассмотрению другого метода, при реализации которого может быть обеспечена требуемая степень точности.

**Экспериментальное определение положения точки абсолютного нуля температуры.** Нам уже приходилось говорить о том, что экспериментальное установление соответствия между эмпирической шкалой и шкалой абсолютной температуры в принципе может быть построено на основе любого из соотношений, полученных как следствие закона сохранения энергии. Выбор для этой цели какого-то одного из них обусловлен теми или иными дополнительными соображениями. Если первоначально по причинам, которые подробно изложены, предпочтение было отдано соотношению, отличающемуся простотой математической структуры и ясностью физического смысла связей, то теперь, очевидно, решающее значение получают такие особенности эксперимента, как относительная простота методики и вместе с тем надежность и точность получаемых результатов. Под этим углом зрения существенными достоинствами отличается хорошо нам знакомое важное соотноше-

ние (4.13):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

(Несколько позднее нам представится случай подробно рассмотреть экспериментальное исследование, посвященное количественному сравнению двух шкал и основанное на другом соотношении совершенно иного содержания, см. § 5.5.)

Покажем, что на основе (4.13) может быть построен экспериментальный метод установления количественной связи между произвольной эмпирической  $\tau$ -шкалой и шкалой абсолютной температуры. Прежде всего следует дать себе ясный отчет в том, что по постановке задачи все свойства термометрического вещества, выбранного для построения эмпирической шкалы, должны рассматриваться как функции независимых переменных  $\tau$  и  $v$ . Следовательно, определяющие свойства вещества (уравнение состояния и уравнение для внутренней энергии) должны быть представлены в форме  $p=p(\tau, v)$  и  $u=u(\tau, v)$ . Но независимо от каких-либо частных свойств эмпирической шкалы между переменными  $\tau$  и  $T$  должна существовать взаимно однозначная функциональная зависимость:  $\tau=\tau(T)$  и  $T=T(\tau)$ ; как было показано, любое нарушение этого требования приводит к физическому абсурду. Поэтому уравнение (4.13) может быть преобразовано к виду

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\tau = T \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_v \frac{d\tau}{dT} - p.$$

Получено дифференциальное уравнение, связывающее между собой величины  $\tau$  и  $T$ . Переменные сразу разделяются:

$$\frac{dT}{T} = \frac{(\partial p/\partial \tau)_v}{(\partial u/\partial v)_\tau + p} d\tau. \quad (5.7)$$

Интегрирование этого уравнения представляется задачей исключительно трудной, так как интеграл в правой части уравнения должен быть определен только посредством численного интегрирования на основании экспериментальных данных (а подынтегральная функция выражена через неизвестные нам уравнение состояния и уравнение для внутренней энергии). В действительности же эта процедура, во всей ее сложности едва ли практически выполняемая, весьма существенно упрощается благодаря тому, что левая часть уравнения очевидным образом зависит

только от температуры и, следовательно, подынтегральное выражение должно быть функцией одной температуры. Задача, таким образом, сводится к интегрированию вдоль одной какой-либо изохоры, и, значит, достаточно с надлежащей точностью определить значения функции для этой изохоры в заданном интервале изменения температуры. Не входя в подробности экспериментальной техники, отметим как обстоятельство очевидное, что определение интеграла связано только с такими измерительными операциями, для выполнения которых достаточно располагать термометром с эмпирической  $\tau$ -шкалой.

Интегрирование в пределах, соответствующих реперным температурам  $\tau_1, \tau_2$  дает

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{(\partial p/\partial \tau)_v}{(\partial u/\partial v)_\tau + p} d\tau. \quad (5.7')$$

Интеграл в правой части уравнения, очевидно, будет представлен некоторым определенным числом (легко видеть, что подынтегральное выражение есть функция безразмерная), для которого введем обозначение  $a$ . Таким образом, получаем

$$\ln(T_2/T_1) = a, \text{ или } T_2/T_1 = e^a.$$

Это уравнение должно быть дополнено условием, определяющим соотношение между единицами измерения. В общем случае условие это (условие нормирования) запишется в виде  $(T_2 - T_1)/(\tau_2 - \tau_1) = b$ , где  $b$  — число, обратное отношению единиц измерения.

Если существует соглашение, что для обеих температур принимается одна и та же единица измерения (как это, например, имеет место в случае стогоградусной эмпирической шкалы), то численное значение разности  $T_2 - T_1$  определяется непосредственно как число делений между реперными точками эмпирической шкалы. Очевидно, что при всех обстоятельствах совокупностью двух уравнений абсолютные температуры  $T_1$  и  $T_2$  определяются как однозначные функции эмпирических температур  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (точнее, их разности). Тогда в общем случае будем иметь

$$T_1 = \frac{b}{e^a - 1} \Delta\tau; \quad T_2 = \frac{be^a}{e^a - 1} \Delta\tau,$$

где  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$  — базовый интервал эмпирической  $\tau$ -шкалы.



В случае стоградусной шкалы (частный случай  $b=1$ ) получим

$$T_1 = \Delta t / (e^a - 1); T_2 = e^a \Delta t / (e^a - 1),$$

где теперь  $\Delta t \equiv t_2 - t_1$  — базовый интервал стоградусной шкалы и, следовательно,  $T_1$  и  $T_2$  — абсолютные температуры соответствующих фазовых превращений воды. Если принять во внимание, что для реперных точек принимаются численные значения 0 и 100, то для численных значений абсолютных температур получаются  $100/(e^a - 1)$  и  $100e^a/(e^a - 1)$ .

Однозначность количественной связи между абсолютными и эмпирическими температурами, устанавливаемой посредством рассматриваемого метода, обусловлена тем, что конечные уравнения не содержат никаких неопределенных констант интегрирования. Это обстоятельство является очень существенным, так как обеспечивается возможность строго однозначного определения положения начала отсчета на шкале абсолютной температуры. Перейдем теперь к рассмотрению особенно интересного для нас случая сопоставления температур, когда эмпирической является идеально-газовая температура.

Определив эмпирическую шкалу как идеально-газовую, мы коренным образом изменяем положение. В этом частном конкретном случае (в отличие от всех других) имеется важная информация о свойствах термометрического тела, представленная в форме точного уравнения состояния и условия независимости внутренней энергии от объема. Таким образом, уравнение (5.7) должно рассматриваться совместно с уравнениями

$$pv = R\theta \text{ и } (\partial u / \partial v)_\theta = 0.$$

Этой дополнительной информации достаточно для того, чтобы довести решение уравнения (5.7) до конца в аналитической форме. Подстановкой (с учетом  $\tau \equiv 0$ )  $(\partial p / \partial \theta)_v = p/\theta$  и  $(\partial u / \partial v)_\theta = 0$  уравнение приводится к виду

$$dT/T = d\theta/\theta, \text{ или } T = A\theta,$$

где  $A$  — неопределенная константа интегрирования, которая условием нормирования  $\Delta T = \Delta \theta$  определяется как  $A=1$ .

Таким образом, тождественность обеих температур, абсолютной и идеально-газовой, доказана. Продолжим, однако, обсуждение проблемы шкалы абсолютной темпе-

ратуры — это дает нам благоприятную возможность рассмотреть некоторые новые связанные с ней и не лишённые интереса вопросы.

#### 5.4. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ КАК ПРОМЕЖУТОЧНАЯ СИСТЕМА В ПРОЦЕССЕ РАВНОВЕСНОГО ТЕПЛООБМЕНА

**Постановка задачи.** Вернемся еще раз к процессу равновесного теплообмена между двумя телами и сосредоточим внимание на (5.5). Это уравнение представляет исключительный интерес, так как им обосновывается концепция количества теплоты как особого рода абсолютного (универсального, не связанного с каким-либо конкретным веществом) термометрического свойства. В системе этих идей уравнение (5.5), равно как и любая из его последующих модификаций, получает смысл математической модели процесса, который образует экспериментальное ядро метода, призванного реализовать идею построения абсолютной шкалы на основе использования количества теплоты в качестве термометрического свойства.

Как нам хорошо известно, этот метод при всех его неоспоримых принципиальных достоинствах по причинам технического характера должен быть оценен как замысел, представляющий только теоретический интерес, — его практическое осуществление из-за полной невозможности провести эксперимент с нужной точностью было бы бесцельно. Но если эксперимент невозможен, нельзя ли сохранить его исходную идею, положив ее в основу расчетного исследования? Количества теплоты, отданной первым телом и полученной вторым, не могут быть с требуемой степенью точности найдены из опыта; быть может, их можно определить посредством расчета как количества теплоты, которой обменивается промежуточная система с окружающей средой. Разумеется, сама постановка вопроса о расчетном исследовании имеет смысл только в предположении, что промежуточной системой является идеальный газ — в общем случае никаких количественных результатов получить невозможно. Поэтому при переходе к расчету анализ теряет ту степень общности, которая соответствует существу обсуждаемого вопроса. Тем не менее целесообразно уделить некоторое внимание и этой форме исследования, так как на основе прямого расчета удастся получить новые результаты, в достаточной мере полезные, пусть даже на уровне иллюстрации частного характера, имеющей ограниченное значение.

**Предварительные выкладки.** Итак, нам предстоит просчитать круговой процесс, совершаемый промежуточной системой в предположении, что она находится в идеальном газом состоянии. Однако предварительно придется проделать некоторую подготовительную работу. Действительно, большой объем знаний о свойствах идеального газа получен на основе применения уравнения сохранения энергии в его окончательной форме (т. е. уравнения, в состав которого входят абсолютная температура и дифференциал энтропии). Было бы, конечно, совершенно непростительной ошибкой воспользоваться этими знаниями при обсуждении вопроса о построении шкалы абсолютной температуры. Поэтому все соотношения, которые понадобятся в дальнейшем, должны быть получены заново как следствия уравнений (3.6), определяющих специфику понятия идеально-газового состояния,

$$pv = R\theta \text{ и } (\partial u / \partial v)_\theta = 0,$$

а также уравнения сохранения энергии для термодинамической системы в виде (4.1)

$$du = dq - dl,$$

или применительно к условиям равновесного взаимодействия

$$du = dq - p dv. \quad (5.8)$$

Не будем загромождать изложение элементарными выкладками. Заметим только, что, выбрав в качестве независимых переменных температуру  $\theta$  и объем  $v$ , без труда получаем для внутренней энергии  $du = c_v d\theta$  и для энтальпии  $di = c_p d\theta$ , причем  $c_p = c_v + R$ . Кроме того, выясняется, что все калорические величины являются функциями одной только температуры:  $u = u(\theta)$ ;  $i = i(\theta)$ ;  $c_v = c_v(\theta)$ ;  $c_p = c_p(\theta)$ . Выведем теперь два соотношения, которые нам понадобятся в дальнейшем. Перепишем (5.8) в виде

$$dq = c_v d\theta + p dv. \quad (5.8')$$

Для изотермического процесса, положив  $d\theta = 0$  и выполнив подстановку  $p = R\theta/v$ , получим  $dq = R\theta dv/v$  и соответственно

$$q_{1-2} = R\theta \ln(v_2/v_1). \quad (5.9)$$

Относя теперь (5.8') к условиям адиабатического процесса, полагаем  $dq = 0$  и получаем

$$-c_v d\theta = p dv = R\theta dv/v,$$

или

$$\frac{dv}{v} = - \frac{c_v}{R} \frac{d\theta}{\theta} = - \frac{1}{k-1} \frac{d\theta}{\theta},$$

откуда для конечного изменения состояния находим

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{d\theta}{(k-1)\theta}.$$

Учитывая, что  $k$  — функция температуры, вводим для подынтегральной функции обозначение  $1/[(k-1)\theta] = f(\theta)$  и переписываем уравнение в виде

$$\ln(v_2/v_1) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} f(\theta) d\theta.$$

Как очевидное следствие отсюда окончательно находим

$$v_2/v_1 = \varphi(\theta_1, \theta_2). \quad (5.10)$$

Таким образом, соотношение между объемами идеального газа в начале и конце адиабатического процесса — степень расширения — однозначно определяется заданием температур начального и конечного состояний.

Этот результат приводит к интересному соотношению. Пусть в координатной плоскости  $p, v$  заданы две произвольно выбранные изотермы  $\theta' = \text{const}$  и  $\theta'' = \text{const}$ , которые пересечены множеством кривых, представляющих собой семейство адиабат. Условимся отмечать одним или двумя штрихами сверху величины, которые относятся к состояниям, отображенным точками первой или второй изотермы соответственно. Принадлежность состояния к той или иной адиабате будем отмечать индексом внизу (рис. 5.2). Из (5.10) следует

$$(v''/v')_i = \varphi(\theta', \theta''); (v''/v')_j = \varphi(\theta', \theta''),$$

откуда

$$(v''/v')_i = (v''/v')_j, \text{ или } (v_j/v_i)' = (v_j/v_i)''. \quad (5.11)$$

При изотермическом переводе системы с одной произвольно выбранной адиабаты на другую степень расширения определяется строго однозначным образом и, следовательно, не зависит от температуры процесса.

**Расчет простейшего кругового процесса.** Теперь мы вполне подготовлены к выполнению расчета кругового процесса, совершаемого идеальным газом при использо-

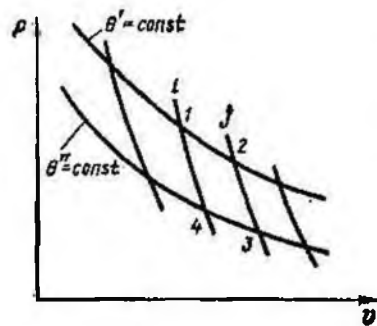


Рис. 5.2

$M_i'' - 3$ ,  $M_i'' - 4$ . В таком случае количества теплоты, которой система обменивается с источниками, согласно (5.9) определяются в виде:

количество теплоты, полученной системой от первого тела,

$$Q' = R\theta' \ln(v_2/v_1);$$

количество теплоты, отданной системой второму телу,

$$Q'' = R\theta'' \ln(v_3/v_4).$$

Почленное деление уравнений дает

$$\frac{Q''}{Q'} = \frac{\theta''}{\theta'} \frac{\ln(v_3/v_4)}{\ln(v_2/v_1)},$$

откуда в связи с уравнением (5.11) сразу получаем

$$Q''/Q' = \theta''/\theta'. \quad (5.12)$$

Это значит, что количества теплоты пропорциональны температурам, при которых происходит термическое взаимодействие.

Обратим внимание, что это уравнение по структуре, по характеру соотношения между количествами теплоты и соответствующими им температурами совпадает с уравнением (5.5), которое занимает столь большое место в наших рассуждениях. Нетрудно также понять, что в этой бросающейся в глаза родственности обоих уравнений находит выражение следующий чрезвычайно важный факт: количественные зависимости, представленные в форме (5.5) и полученные на основании самых общих термодинамических соображений в предположении существования энтропии, для идеального газа выводятся непосредствен-

но из уравнения сохранения энергии в его первоначальной простейшей форме (т. е. в рамках «первого начала» термодинамики) совершенно независимо от понятия энтропии, как прямое следствие свойств, присущих веществу. При этом выясняется, что, по крайней мере в случае идеального газа, абсолютная температура должна быть отождествлена с идеально-газовой температурой (точнее, здесь требуется прямая пропорциональность, которая в связи с условием нормирования переходит в тождественность).

Не менее интересные соображения возникают при рассмотрении уравнения, получаемого из предыдущего в качестве производной пропорции  $Q''/\theta'' = Q'/\theta'$ , которое с учетом знака величины  $Q''$  как количества теплоты, отводимой от системы, можно переписать в виде

$$Q'/\theta' + Q''/\theta'' = 0. \quad (5.12')$$

Мы пришли к аналогу уравнения (2.12)

$$Q'/T' + Q''/T'' = 0,$$

которое, как видим, представляет собой простейший частный случай (5.1'):

$$\oint dQ/T = 0.$$

Уравнение (5.1'), как уже отмечалось ранее, замечательно в том отношении, что оно по своему физическому смыслу является наиболее непосредственным и простым по форме определением подынтегрального выражения  $dQ/T$  как дифференциала некоторой физической величины, являющейся однозначной функцией состояния системы. Уравнение (2.12) в предположении, что такая величина существует, является соотношением совершенно универсальным, справедливым для системы с любыми физическими свойствами. В отличие от этого уравнение (5.12') действительно только в случае идеального газа, но для доказательства его не требуется никаких дополнительных гипотез. Этот важный результат может быть существенно усилен.

Уравнение (5.12') имеет ограниченное значение не только потому, что оно получено применительно к веществу, находящемуся в идеально-газовом состоянии. Не следует забывать о том, что вывод уравнения полностью основан на рассмотрении наиболее простого частного случая кругового процесса, образованного двумя изотермами и двумя адиабатами (условимся называть этот процесс в

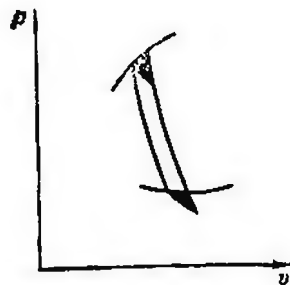


Рис. 5.3

которые затем соединим небольшими отрезками изотерм так, чтобы заданный процесс оказался представленным в виде совокупности малых простейших процессов общим числом  $n$ . Если условиться считать  $\delta$  символом малости величины, то для каждого из этих процессов будем иметь (как прямое следствие закона сохранения энергии)

$$\delta Q_i' + \delta Q_i'' = \delta L_i,$$

где  $\delta L$  — работа рассматриваемого процесса, графически определяемая на плоскости  $p, v$  как площадь соответствующей малой замкнутой фигуры. Из рис. 5.3 (на котором представлен отдельный малый процесс) ясно, что разность между этой площадью и площадью полосы, вырезанной из основного контура двумя смежными адиабатами (зачерченные элементы диаграммы), представляет собой величину более высокого порядка малости. Поэтому при переходе к пределу ( $n \rightarrow \infty, \delta Q \rightarrow dQ, \delta L \rightarrow dL$ ) совокупность малых простейших процессов с должной строгостью можно понимать как эквивалентное (в ранее определенном смысле) представление заданного кругового процесса. Но, очевидно,

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{\delta Q_i'}{\theta_i'} + \frac{\delta Q_i''}{\theta_i''} \right) = \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i'}{\theta_i'} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_i''}{\theta_i''} = 0,$$

что при переходе к пределу дает (в соответствии с тем, что установлено в результате)

$$\oint dQ/\theta = 0.$$

Здесь интеграл в левой части уравнения относится уже непосредственно к заданному круговому процессу. Получено уравнение, из которого совершенно необходимым об-

разом следует, что величина  $dQ/\theta$  представляет собой в случае идеального газа дифференциал некоторой функции параметров состояния. Иначе говоря, для идеального газового состояния вещества доказано вполне строго и в общей форме, что существует физическая величина, являющаяся термической координатой состояния, и одновременно установлено, что идеально-газовая температура является потенциалом термического взаимодействия. Конечно, этот результат жестко ограничен рамками идеально-газового состояния. Но весьма примечательно, что он получен в порядке строгой дедукции из весьма ограниченного объема исходных данных (без привлечения каких-либо дополнительных знаний). Поэтому представляется очень интересным обсудить вопрос о доказательстве (применительно к идеальному газу) существования энтропии и идентичности обеих температур — идеально-газовой и абсолютной — как о задаче чисто математической.

**Математический аспект задачи.** Элементарное количество теплоты в общем случае равновесного бесконечно малого изменения состояния термодинамической системы определится в виде

$$dq = c_\theta d\theta + \left[ (\partial u / \partial v)_\theta + p \right] dv. \quad (5.13)$$

Здесь в качестве основных переменных приняты температура  $\theta$  и объем  $v$  (конечно, аналогичная система рассуждений может быть построена в переменных  $\theta, p$ ). Выражения  $c_\theta$  и  $[(\partial u / \partial v)_\theta + p]$ , стоящие в качестве множителей при дифференциалах независимых переменных, также представляют собой функцию этих переменных.

Отвлечемся от физического смысла уравнения и заменим его абстрактным математическим соотношением, члены которого сохраняют все математические особенности своих физических прообразов:

$$d\sigma = M_1(x_1, x_2) dx_1 + M_2(x_1, x_2) dx_2, \quad (5.14)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — какие-то неизвестного вида функции независимых переменных. Левая часть уравнения по условию не является дифференциалом какой бы то ни было функции независимых переменных, т. е. невозможно образовать такую функцию  $\sigma(x_1, x_2)$ , дифференциал которой равнялся бы правой части уравнения. Это характерное свойство уравнения отражается на его структуре. Если бы величина  $d\sigma$  была полным дифференциалом (т. е. представляла бы собой дифференциал некоторой функции переменных  $x_1, x_2$ ), то удовлетворялось бы условие взаимности — ра-

венство взятых накрест производных от множителей  $M_1$  и  $M_2$  по переменным  $x_1$  и  $x_2$ :

$$\partial M_1 / \partial x_2 = \partial M_2 / \partial x_1. \quad (5.15)$$

Если выражение  $M_1 dx_1 + M_2 dx_2$  не является полным дифференциалом, то, как доказывалось самым общим образом (на этой стороне вопроса мы здесь останавливаться не будем), всегда может быть найдена такая функция  $\mu$  (тех же переменных  $x_1, x_2$ ), умножение на которую обращает это выражение в полный дифференциал:

$$\mu(M_1 dx_1 + M_2 dx_2) = d\Omega(x_1, x_2).$$

Любая функция, обладающая этим свойством (их, вообще говоря, бесконечное множество), называется *интегрирующим множителем* выражения  $M_1 dx_1 + M_2 dx_2$ .

Вернемся к нашей задаче. Выражение в правой части (5.13) не является полным дифференциалом; это нам известно по постановке задачи. Можно, конечно, утверждать, что для него в принципе существует интегрирующий множитель. Но этим абстрактным утверждением ограничивается все, что мы в состоянии сказать, так как вид функций  $M_1 = c_v$  и  $M_2 = [(du/dv)_\theta + p]$  нам не известен (и не может быть известен), пока задача рассматривается в общем виде. Для дальнейшего продвижения вперед придется ограничиться рамками идеального газа. Уравнение принимает вид

$$dq = c_v d\theta + (R\theta/v) dv, \quad (5.13')$$

причем если мы не можем точно определить вид функции  $M_1 = c_v$ , то во всяком случае нам известно, что она является функцией одной только температуры:  $M_1 = c_v(\theta)$ . Этот объем знаний уже создает достаточную основу для анализа математической структуры уравнения. Так, применяя критерий (5.15), получаем

$$\frac{\partial M_1}{\partial x_2} = \left( \frac{\partial c_v(\theta)}{\partial v} \right)_\theta = 0; \quad \frac{\partial M_2}{\partial x_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{R\theta}{v} \right) \right]_\theta = \frac{R}{v}.$$

Таким образом,  $\partial M_1 / \partial x_2 \neq \partial M_2 / \partial x_1$ .

Формальный анализ подтвердил то, что нам было хорошо известно: правая часть (5.13') не является полным дифференциалом. Никакой новой информации мы не получили, и под таким углом зрения весь этот анализ представляется, в сущности, излишним. Но было бы неправильно думать, что перед нами простая иллюстрация элементарнейшей математической теории и только. Если бы

результаты проверки выражения для элементарного количества теплоты в форме (5.13') на условие (5.15) не подтвердили, что исследуемое выражение не является полным дифференциалом, то это было бы результатом первостепенного значения. Пришлось бы признать, что при переходе от общего уравнения (5.13) к его частной форме (5.13') допущены какие-то ошибки. И, конечно, здесь речь шла бы не о лежащих на поверхности погрешностях в несложных математических операциях, но о трудно обнаруживаемых принципиальных ошибках, скрытых в тех физических представлениях, которые положены в основу преобразования уравнения к его частной форме. Тот факт, что выводы из общих физических соображений находят подтверждение в отличительных признаках формально математического происхождения, отнюдь не лишен познавательного значения.

Вместе с тем в самом процессе анализа — в ходе выполнения математических выкладок — выясняется обстоятельство, представляющее для нас большой интерес. Как устанавливается с полной очевидностью, единственная причина, по которой не выполняется условие (5.15), заключается в том, что в состав функции  $M_2 = R\theta/v$  входит переменная  $\theta$ . Именно вследствие этого  $\partial M_2 / \partial x_1 \neq 0$  и соответственно  $\partial M_2 / \partial x_1 \neq \partial M_1 / \partial x_2$ . Это препятствие устраняется почленным делением уравнения (5.13') на  $\theta$ . Величина  $M_1$  при этом приводится к виду  $M'_1 = c_v/\theta$  и остается функцией одной только температуры  $\theta$ ; величина же  $M_2$  превращается в  $M'_2 = R/v$  и становится функцией одного только объема. Таким образом,

$$\frac{\partial M'_1}{\partial x_2} = \left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{c_v}{\theta} \right) \right]_\theta = 0; \quad \frac{\partial M'_2}{\partial x_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{R}{v} \right) \right]_\theta = 0$$

и

$$\frac{\partial M'_1}{\partial x_2} = \frac{\partial M'_2}{\partial x_1}.$$

Теперь условие (5.15) выполняется. Следовательно, правая часть уравнения становится полным дифференциалом. Соответственно для левой части имеем

$$dq/\theta = ds; \quad dq = \theta ds,$$

где  $s$  — функция основных переменных:  $s = s(\theta, v)$ .

По своему физическому смыслу полученное уравнение означает, что в случае идеального газа элементарное количество теплоты всегда может быть представлено как про-



изведение дифференциала некоторой функции состояния на идеально-газовую температуру, при которой происходит элементарный процесс. Ясно, что конечный смысл этого вывода заключается в доказательстве существования энтропии вещества в идеально-газовом состоянии. Одновременно устанавливается, что абсолютной является температура, определяемая по идеально-газовой шкале. Математический аспект полученного результата сводится к утверждению, что для элементарного количества теплоты в случае идеального газа обратная идеально-газовая температура  $1/\theta$  является интегрирующим множителем и соответственно сама температура  $\theta$  — интегрирующим делителем.

**Заключение.** Итак, для идеального газа существование энтропии доказывается вполне строго. Мыслимы две принципиально различные концепции познавательного значения этого результата. Его можно принять как совершенно самостоятельный первичный факт, с которым связано само возникновение понятия энтропии. В этом случае энтропия вводится как понятие, должным образом обоснованное, но весьма ограниченное по сфере применимости. Как мы увидим (см. § 10.3), снятие ограничения — распространение понятия энтропии на систему с любыми свойствами — это новая большая задача, очень своеобразная по своему содержанию и настолько сложная, что в ее сторону смещается центр тяжести всей проблемы. В системе наших идей понятие энтропии строится на основе самых общих представлений термодинамики, но средством его формирования является не строгое доказательство, а аналогия, хотя и очень убедительная, имеющая глубокие корни, однако все же аналогия. Поэтому положение о существовании энтропии надлежит рассматривать как весьма правдоподобное, но в основе своей гипотетическое и нуждающееся в проверке. В этом порядке идей анализ системы в идеально-газовом состоянии есть единственная возможность теоретической проверки справедливости гипотезы. И тот факт, что такая проверка дала положительный результат, является аргументом весьма сильным, но, конечно, не решающим. Естественно, что основное внимание было уделено экспериментальному исследованию.

Заметим, что нас интересовала физическая суть проблемы. Ее математическое содержание затрагивалось только в меру необходимого и сводилось к основным элементарным соображениям. Позднее (см. § 10.4) нам еще предстоит вернуться к задаче об интегрирующем делителе для

элементарного количества теплоты в общем случае и мы получим возможность полнее рассмотреть теорию этой не очень простой задачи.

### 5.5. ШКАЛА АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВОЙСТВА ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Идеальный газ как термометрическое вещество. Итак, идеально-газовая температура является температурой абсолютной, или, в другом аспекте, температурная шкала, основанная на использовании идеального газа в качестве термометрического вещества, представляет собой шкалу абсолютную. Надо дать себе ясный отчет в том, что эта замечательная особенность идеально-газовой шкалы всецело обусловлена теми свойствами идеального газа, которые служат его отличительными признаками (при их посредстве определяется само понятие идеально-газового состояния) и выражены в виде двух соотношений системы (3.6) — уравнения идеально-газового состояния и условия независимости внутренней энергии от объема:

$$pv = R\theta; (\partial u / \partial v)_{\theta} = 0.$$

Несомненно, заслуживает внимания поставленный в общем виде вопрос о причинно-следственных связях между свойствами термометрического вещества, с одной стороны, и свойством температурной шкалы быть абсолютной, с другой. Рассмотрим этот вопрос подробнее. С целью яснее понять его содержание вернемся еще раз к идеально-газовой шкале. Покажем, что уравнения (3.6) в совокупности образуют условия, достаточные для того, чтобы температурная шкала была абсолютной. По существу это доказательство содержится в соображениях, изложенных ранее при анализе (5.7). Однако здесь мы рассмотрим вопрос под несколько иным углом зрения и в другой последовательности, это позволит нам проследить за развитием мысли и отчетливо увидеть интересующие нас связи.

Опорной точкой всего последующего анализа послужит уравнение (4.13), определяющее характер зависимости внутренней энергии вещества от объема:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{\tau} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\nu} - p.$$

Прежде всего применительно к рассматриваемому термометрическому веществу переходим к абсолютной темпе-

ратуры  $T$  к идеально-газовой  $\theta$ . Имеем (соответственно ранее изложенному, см. § 5.3)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = T \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \frac{d\theta}{dT} - p.$$

Но согласно первому из уравнений (3.6)  $(\partial p / \partial \theta)_v = p / \theta$  и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_\theta = p \frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} - p = p \left(\frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} - 1\right). \quad (5.16)$$

Теперь обращаемся к второму уравнению (3.6) и требуем, чтобы полученное выражение обратилось в нуль:

$$p \left(\frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} - 1\right) = 0.$$

Очевидно, возможность решения  $p=0$  полностью исключена. Поэтому должно быть

$$\frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dT} = 1, \quad (5.17)$$

откуда сразу получаем  $T = k\theta$ .

На этом доказательство следует считать законченным — все последующее связано с нормированием температурной шкалы и не имеет прямого отношения к обсуждаемому вопросу. Таким образом, установлено, что если вещество удовлетворяет одновременно обоим уравнениям (3.6), то оно является термометрическим по отношению к шкале абсолютной температуры и, следовательно, в состав этих уравнений может входить только абсолютная температура. Но в конечном счете это означает, что совместимость обоих уравнений обусловлена особым требованием: уравнение состояния идеального газа должно быть выражено через абсолютную температуру — результат интересный и глубоко содержательный.

**Об определении понятия идеального газа.** Рассматриваемые уравнения по природе своей являются экспериментально найденными соотношениями. Но на основе предельной экстраполяции им придается форма, в которой они получают смысл закономерностей, имеющих качественное принципиальное содержание: неизменяемость определенного комплекса  $pv/\theta$  параметров состояния и независимость внутренней энергии от объема. В сущности утверждается нечто большее, чем непосредственно дает опыт. И нет оснований для уверенности в том, что, приписывая некоторому телу оба свойства одновременно, мы не вступаем в

противоречие с законами, определяющими реальные свойства вещества, и не приходим к искусственно построенной модели вымышленного вещества, которое вообще не может существовать в действительности.

Совместное рассмотрение системы (3.6) и уравнения (4.13) позволяет внести ясность в этот вопрос. Действительно, (4.13) устанавливает определенные требования в отношении внутренней энергии, которым должны удовлетворять все физически возможные вещества. Полагая, что исследуемое вещество есть идеальный газ, привлекаем первое из уравнений (3.6) и преобразуем исходное уравнение (4.13) к соответствующему частному виду (5.16). В правомерности такого рода конкретизации уравнения никаких сомнений возникнуть не может, так как оно сохраняет свой первоначальный смысл зависимости, определяющей в известном отношении законы изменения внутренней энергии. Однако вслед за тем в соответствии со вторым уравнением (3.6) ставится требование о независимости внутренней энергии от объема. Именно это дополнительное требование является источником всех неясностей. Непосредственно ниоткуда не следует, что оно совместимо с уравнением (5.16) — все зависит от структуры этого уравнения. Если бы его правая часть (которой прямо определяется значение изотермической производной от внутренней энергии по объему) содержала только параметры вещества, являющиеся независимыми переменными, то возможность присоединить рассматриваемое требование, очевидно, была бы полностью исключена. В действительности, однако, в состав уравнения входит отношение логарифмических дифференциалов температуры, измеренной один раз по абсолютной шкале и другой — по идеально-газовой. Никакие предварительные соотношения между обоими значениями температуры, за исключением взаимно однозначного соответствия, выводу (5.16) не предпосылаются. Это создает возможность подчинить (5.16) добавочному требованию (обращению в нуль его правой части), которое, таким образом, получает смысл дополнительного условия для определения количественной связи между температурами абсолютной и идеально-газовой. Такая постановка задачи приводит к (5.17) с последующим отождествлением на основе соответствующего соглашения о единицах измерения обеих температур.

Итак, подробный анализ системы уравнений (3.6) как полной количественной модели идеально-газового состояния приводит к заключению, что ее можно признать право-

мерной, внутренне не противоречивой при том, однако, не-  
 переменном условии, что температура, входящая в состав  
 первого из уравнений (уравнения состояния идеального га-  
 за), есть температура абсолютная. На первый взгляд этот  
 вывод представляется странным. Создается впечатление,  
 что дополнительное требование (тождественность двух  
 температурных шкал), которое присоединяется в качестве  
 обязательной предпосылки справедливости окончательного  
 заключения; по своему содержанию совершенно чуждо су-  
 ществу самого заключения [совместимость обоих уравне-  
 ний (3.6), т. е. реальная возможность сосуществования  
 различных свойств, приписываемых идеальному газу].  
 Однако это впечатление ошибочно. Условие тождественно-  
 сти обеих температур как предпосылка совместимости  
 уравнений, определяющих идеально-газовое состояние,  
 имеет глубокий физический смысл — в нем выражены осо-  
 бого рода требования, которым должны удовлетворять  
 свойства вещества, если оно по праву именуется идеаль-  
 ным газом. Именно, комплекс  $pv/R$ , определяющий собой  
 идеально-газовую температуру  $\theta$ , при всех возможных  
 значениях параметров должен тождественно равняться ве-  
 личине  $T$ , называемой абсолютной температурой и пред-  
 ставляющей собой множитель пропорциональности в вы-  
 ражении  $dq = T ds$ , где  $dq$  — элементарное количество те-  
 плоты, которой вещество может обмениваться с окружа-  
 ющей средой в данном состоянии (или, в математическом  
 аспекте, величине, представляющей собой интегрирующий  
 делитель для элементарного количества теплоты  $dq$ ). Те-  
 перь ясно, что условие тождественности температур дейст-  
 вительно является важным дополнением к уравнениям  
 (3.6), определяющим свойства идеального газа.

Свойства абсолютного термометрического вещества. По-  
 ставим теперь вопрос в такой форме. С самого начала по-  
 требуем, чтобы шкала была абсолютной, и выразим это  
 требование посредством уравнения (5.17), которое переписи-  
 шем в виде

$$\frac{T}{\tau} \frac{d\tau}{dT} = 1 \quad (5.17')$$

(где, как и ранее,  $\tau$  — произвольная эмпирическая шкала  
 температуры) с целью подчеркнуть, что обсуждению не  
 предпосылаются какие-либо предположения о свойствах  
 термометрического вещества, которое условимся называть  
 абсолютным. Далее, полагая, что уравнение (5.17') удов-  
 летворяется во всех случаях, будем последовательно при-

соединять к нему различные зависимости, в том или ином  
 отношении определяющие свойства термометрического ве-  
 щества. Поставим перед собой задачу изучить следствия  
 совместного рассмотрения обоих уравнений как источник  
 информации о тех новых неизвестных нам свойствах, кото-  
 рые должны быть присущи абсолютному термометриче-  
 скому веществу. Предварительно обратим внимание на  
 возможность получения важного соотношения, являющего-  
 ся прямым следствием сопоставления уравнения (5.17') с  
 уравнением (4.13):

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{\tau} = \tau \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_{\theta} - p. \quad (5.18)$$

Это соотношение в силу универсальности уравнения  
 (4.13) надо понимать как условие, сохраняющее силу во  
 всех случаях, которые в последующем явятся предметом  
 изучения. Теперь, рассматривая в первую очередь случай  
 вещества, удовлетворяющего первому уравнению (3.6), ко-  
 торое переписываем в виде  $pv = R\tau$ , находим  $(\partial u/\partial v)_{\tau} = 0$ .

Хорошо знакомый нам результат — в сущности, мы  
 еще раз убедились в том, что следствием отождествления  
 абсолютной температуры с идеально-газовой является не-  
 зависимость внутренней энергии от объема (иначе говоря,  
 если вещество удовлетворяет уравнению идеально-газового  
 состояния, причем в состав уравнения введена абсолютная  
 температура, то внутренняя энергия вещества не может  
 зависеть от объема). Заметим, что обратное заключение  
 [если справедливо условие (5.17') и  $(\partial u/\partial v)_{\tau} = 0$ , то  $pv =$   
 $= R\tau$ ] было бы неправильным, и в этом легко убедиться.  
 Допустим, что абсолютное термометрическое вещество  
 удовлетворяет условию независимости внутренней энергии  
 от объема [т. е. рассмотрим случай вещества, свойства ко-  
 торого определяются не системой (3.6) в целом, а только  
 вторым ее уравнением]. В таком случае, полагая левую  
 часть (5.18) равной нулю, имеем

$$\tau(\partial p/\partial \tau)_{\theta} - p = 0, \text{ или } |dp/d\tau = p/\tau|_{\theta},$$

откуда сразу получаем

$$pf(v) = \tau, \quad (5.19)$$

где  $f(v)$  — произвольная функция объема. Таким обра-  
 зом, условию независимости внутренней энергии от объе-  
 ма отвечает более широкий класс абсолютных термомет-  
 рических веществ, включающий в себя идеальный газ в  
 качестве частного случая [ $f(v) = v/R$ ]. Мы приходим к вы-

воду, что физически возможно вещество, которое является термометрическим по отношению к абсолютной шкале и одновременно обладает таким свойством: его внутренняя энергия не зависит от объема, а уравнением состояния служит (5.19). Очевидно, в этих условиях  $\tau$  не есть идеально-газовая температура, хотя она и является температурой абсолютной.

Рассмотрим теперь весьма общий случай, который характеризуется условием

$$(\partial u / \partial v)_{\tau} = \varphi(v). \quad (5.20)$$

[Отметим, что (5.20) совместимо с любыми предположениями о форме закона для сил межмолекулярного взаимодействия.]

Очевидно, в этом предположении (5.18) преобразуется к виду

$$\tau \left( \frac{\partial p}{\partial \tau} \right)_{\tau} - p = \varphi(v).$$

Уравнение это решается без труда. Переменные сразу разделяются:  $\left| \frac{d\tau}{\tau} = \frac{dp}{p + \varphi(v)} \right|_{\tau}$  и соответственно  $\left| \int \frac{d\tau}{\tau} = \int \frac{dp}{p + \varphi(v)} \right|_{\tau}$ .

Интегрируя, находим

$$\tau = [p + \varphi(v)] \psi(v),$$

где  $\psi(v)$  — произвольного вида функция объема. С целью придать уравнению более привычный вид положим  $\psi(v) = f(v)/R$ , где  $R$  — газовая постоянная. Кроме того, отмечая, что температура, входящая в это уравнение, является (по самой постановке задачи) температурой абсолютной, примем для нее обозначение  $T$ . Окончательно имеем

$$[p + \varphi(v)] f(v) = RT. \quad (5.21)$$

Уравнение (5.21) выделяет обширный класс веществ, которые могут служить в качестве термометрических при построении шкалы абсолютной температуры. Очевидно, уравнение Ван-дер-Ваальса (см. § 3.1) входит в этот класс как частный случай, отвечающий условиям  $\varphi(v) \equiv a/v^2$ ,  $f(v) \equiv v - b$ . Простейшим из всех мыслимых случаев является идеальный газ:  $\varphi(v) \equiv 0$ ,  $f(v) \equiv v$ .

Полученные результаты представляют большой теоретический интерес. Они создают благоприятную основу для формирования правильного понимания сущности вопроса о принципах построения шкалы абсолютной температуры. Теперь становится ясно, что идея отождествления обеих шкал — идеально-газовой и абсолютной — имеет другое, более сложное содержание, чем это могло казаться сначала. Совершенно справедливо, что идеально-газовая температура является температурой абсолютной, и в таком качестве ее можно вводить в любые количественные соотношения, установленные для абсолютной температуры. Столь же справедливо и то, что шкала абсолютной температуры может быть построена как шкала идеально-газовая. В этом смысле отождествление идеально-газовой шкалы с абсолютной бесспорно правильно. Но (если иметь в виду только принципиальную суть вопроса) абсолютная шкала вовсе не обязательно должна быть осуществлена в виде идеально-газовой — это одна из возможностей, но отнюдь не единственная.

При переходе от принципиального обсуждения проблемы к оценке реальных возможностей положение коренным образом изменяется. Приходится признать, что вещество в идеально-газовом состоянии является не только простейшим представителем класса, определяемого уравнением (5.21), но и единственным, рассмотрение которого как основы для построения шкалы абсолютной температуры имеет практический смысл. Только в разреженных газах (и больше ни в каких других известных нам веществах) с высокой степенью приближения воспроизводятся свойства, которыми должно обладать вещество, принимаемое в качестве термометрического при построении абсолютной шкалы. Поэтому в действительности шкала абсолютной температуры всегда реализуется как идеально-газовая. Таким образом, если при обсуждении вопроса о характере соответствия между обеими (абсолютной и идеально-газовой) шкалами отвлечься от соображений принципиально-теоретических и исходить только из того, как этот вопрос решается на практике, то утверждение о тождественности шкал можно принять без всяких оговорок в его простом прямом смысле. Заметим, однако, что этим практическое содержание проблемы не исчерпывается. С логической необходимостью возникает вопрос о следующей ступени соответствия — о количественном соотношении между идеально-газовой шкалой и шкалой реального газового термометра, или, конкретнее, — о степени точности, с которой

идеально-газовая (и тем самым абсолютная) температура определяется значением, считываемым со шкалы газового термометра. Обсудим этот вопрос подробнее.

#### 5.6. СТЕПЕНЬ ТОЧНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ АБСОЛЮТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

**Предварительные замечания.** Легко понять, что по существу поставленный вопрос сводится к анализу данных, которые могут быть получены при экспериментальном сопоставлении шкалы абсолютной температуры (или, что то же самое, подлинно идеально-газовой шкалы) со шкалой реального газового термометра (которая практически считается идеально-газовой, но при строгом рассмотрении должна быть отнесена к категории эмпирических шкал). Надо дать себе отчет в том, что объектом исследования являются очень слабые эффекты, и, следовательно, эксперимент должен отличаться чрезвычайно высокой степенью точности. В качестве иллюстрации обсудим приведенные в книге А. Зоммерфельда [2] данные Имперского физико-технического комитета (Германия). Эти данные относятся к эксперименту, который в отличие от ранее разобранного нами экспериментального метода сопоставления шкал (см. § 5.3) основан не на уравнении (4.13) для зависимости внутренней энергии от объема, а на дифференциальном соотношении, определяющем весьма специфический эффект, известный под названием *эффекта Джоуля — Томсона*. Этот эффект, широко используемый в современной технике, представляет самостоятельный интерес, поэтому воспользуемся случаем и кратко изложим его теорию.

**Процесс Джоуля — Томсона.** Мы уже упоминали (см. § 5.4) об опытах Джоуля и Томсона (Кельвина), посвященных исследованию зависимости внутренней энергии (энтальпии) газа от объема (давления). Идея, лежащая в основе эксперимента, принадлежит Томсону (Кельвину). Изучается стационарное движение газа, протекающего по термически изолированному каналу (в опытах Джоуля и Томсона — по самшитовой трубке) сквозь препятствие, создающее значительное гидравлическое сопротивление (в опытах — ватный тампон). Составляется уравнение сохранения энергии для элемента газа, проходящего сквозь препятствие. Принимается (помимо адиабатичности процесса) важное допущение, что кинетической энергией элемента (или, этого достаточно, ее изменением) допустимо пренебречь по сравнению с работой, затрачиваемой при

прохождении препятствия. Если условиться отмечать величины, характеризующие состояние элемента до препятствия, индексом 1 и после препятствия — индексом 2, то, очевидно, можно написать

$$U_2 - U_1 = -L,$$

где  $L$  — работа сил давления, приложенных к плоскостям, выделяющим элемент, и равных  $p_1\Omega_1$  и  $p_2\Omega_2$  соответственно;  $\Omega$  — площадь поперечного сечения канала. Эти силы действуют на пути, протяженность которого, очевидно, равна отношению объема элемента к площади сечения канала ( $V/\Omega$ ). Учитывая, что работа силы  $p_1\Omega_1$  совершается окружающей средой над системой и, следовательно, отрицательна, а работа силы  $p_2\Omega_2$  совершается системой над окружающей средой и соответственно положительна, имеем

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2, \text{ отсюда } U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

или, окончательно,

$$I_1 = I_2. \quad (5.22)$$

Таким образом, процесс Джоуля — Томсона отличается той замечательной особенностью, что он происходит при постоянной энтальпии, хотя может сопровождаться весьма значительным падением давления. Соответствующее изменение других параметров состояния определяется свойствами вещества. В опытах Джоуля и Томсона непосредственными измерениями было установлено, что температура воздуха изменяется очень мало, а изменение температуры водорода с трудом поддается измерению. Естественно принять, что для вещества в идеально-газовом состоянии процесс Джоуля — Томсона является изотермическим. Отсюда непосредственно следует вывод о независимости энтальпии идеального газа от давления при постоянной температуре. В соответствии с замыслом опыта внимание было сосредоточено на более отдаленном, но вполне очевидном следствии — независимости внутренней энергии идеального газа от объема.

Весьма существенно, что вывод уравнения (5.22) целиком основана на законе сохранения энергии и следовательно, это уравнение справедливо самым общим образом (разумеется, в условиях процесса Джоуля — Томсона) независимо от свойств движущейся среды<sup>1</sup>. Поэтому изотермаль-

<sup>1</sup> Уравнение (5.22) может быть получено из общего уравнения сохранения энергии для движущейся среды как частный случай, соответствующий условиям процесса Джоуля — Томсона.



пийный характер процесса Джоуля—Томсона надо рассматривать как неотъемлемое его качество, органически ему присущее.

В противоположность этому обнаруженная в опытах Джоуля и Томсона почти полная неизменяемость температуры является специфической особенностью течения газа, всецело обусловленной его свойствами и достигающей полного развития в идеально-газовом состоянии. В настоящее время хорошо известно, что в зависимости от свойств движущейся среды возникающее при данном перепаде давления изменение температуры колеблется в очень широких пределах и при соответствующем перепаде может получить весьма большие значения. В современной технике процесс Джоуля—Томсона находит разнообразное применение в качестве эффективного средства охлаждения. Заметим, что в технической литературе процесс Джоуля—Томсона обычно именуется процессом *адиабатического дросселирования*. (Термин «дросселирование» принят для эффекта падения давления при прохождении движущейся средой местного сопротивления, реализуемого обычно в виде сосредоточенного сужения свободного сечения канала. Падение давления не должно сопровождаться возрастанием кинетической энергии среды и, следовательно, может быть обусловлено только диссипацией энергии, расходуемой на преодоление местного сопротивления.)

**Эффект Джоуля—Томсона.** Рассматриваемое нами явление изменения температуры принято называть *эффектом Джоуля—Томсона* (или кратко — *дроссель-эффектом*). Интенсивность этого эффекта, очевидно, определяется способностью вещества реагировать изменением температуры на изменение давления при постоянной энтальпии. Поэтому в качестве его количественной меры целесообразно принять производную  $(\partial T/\partial p)_i$ , которую естественно назвать коэффициентом Джоуля—Томсона (или коэффициентом адиабатического дросселирования). Величина эта легко может быть выражена через параметры состояния и характеристики вещества. Действительно, согласно (3.35) имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i \left(\frac{\partial p}{\partial i}\right)_T \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = -1,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = - \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p,$$

но  $\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = c_p$  и  $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  [см. (4.13')].

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{T}{c_p} \left[ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{v}{T} \right]. \quad (5.23)$$

Из рассмотрения полученного уравнения прежде всего явствует, что производная может принимать как положительные, так и отрицательные значения — ее знак определяется знаком разности, заключенной в скобки (так как первый множитель  $T/c_p$  — величина существенно положительная), т. е. соотношением между термической расширяемостью  $(\partial v/\partial T)_p$  и частным от деления объема на температуру  $v/T$ . Отсюда следует, что коэффициент Джоуля—Томсона не только по абсолютной величине, но и по знаку зависит от состояния вещества, исключение представляет собой идеальный газ, для которого в любом состоянии обе величины равны между собой, коэффициент всегда равен нулю и, следовательно, дроссель-эффект вообще не имеет места — в полном соответствии с условием независимости энтальпии газа от давления и объема. Отметим, что это условие выполняется также для любого вещества, но только в том состоянии, которое характеризуется изменением знака коэффициента (т. е. переходом через его нулевое значение). Это состояние называется *точкой инверсии*.

Совершенно очевидно, что процесс адиабатического дросселирования может быть использован как средство охлаждения только при том условии, если производная, определяемая (5.23), положительна. Следовательно, критерий применимости этого метода охлаждения можно представить в виде условия положительности дроссель-эффекта:

$$(\partial v/\partial T)_p > v/T.$$

Практический интерес представляет область тех значений параметров  $p$  и  $T$ , которыми определяются состояния, удовлетворяющие этому условию. На координатной плоскости  $p, T$  соответствующая область ограничена *кривой инверсии*. Не входя в дальнейшие подробности, отметим, что применительно к техническим потребностям весь круг относящихся сюда вопросов достаточно детально разработан.

Процесс Джоуля—Томсона используется для экспериментального исследования свойств веществ (посредством определения изоэнтальпийной производной от температуры по давлению). Заметим, что в опыте непосредственно измеряются малые перепады температуры  $\Delta T$  и давления  $\Delta p$  между двумя сечениями, расположенными по обе сто-

роны от местного сопротивления. Минимальное расстояние между этими сечениями определяется не техническими условиями измерения, а требованием, чтобы возмущения, возникшие в потоке при прохождении через сопротивление, успели полностью выродиться. Таким образом, в строгом соответствии с реальными данными эксперимента находится модифицированное уравнение (5.23)

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T}{c_p} \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{v}{T} \right], \quad (5.23')$$

которое ввиду малости величин  $\Delta T$  и  $\Delta p$  можно считать точным.

Здесь уместно отметить, что конечное изменение температуры при дросселировании, определяемое уравнением

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T dp,$$

принято называть *интегральным дроссель-эффектом*. Строго говоря, величина  $\Delta T$  в (5.23') тоже должна рассматриваться как интегральный эффект, которому отвечает уравнение вида

$$\Delta T = \int_p^{p+\Delta p} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T dp.$$

Не подлежит сомнению, что внутри интервала значений параметров состояния, ограниченного пределами  $p$ ,  $T$  и  $p+\Delta p$ ,  $T+\Delta T$ , производную  $(\partial T/\partial p)_T$  можно считать с весьма высокой степенью точности величиной постоянной и, следовательно, достаточно строго  $(\Delta T/\Delta p)_T = (\partial T/\partial p)_T$ . Уравнение (5.23') и является тем соотношением, которое положено в основу интересующего нас экспериментального сопоставления шкалы абсолютной температуры со шкалой реального термометра. Рассмотрим теорию этого эксперимента подробно.

**Теория эксперимента, результаты.** Общий принцип, одинаково характерный для всех методов установления соответствия между шкалой абсолютной температуры  $T$  и эмпирической шкалой  $\tau$ -температуры, заключается, как нам хорошо известно, в совместном рассмотрении результатов экспериментального и теоретического определения некоторого термического эффекта, причем при выполнении эксперимента используется термометр, снабженный  $\tau$ -шкалой, а теоретический расчет производится на основе урав-

нения, содержащего абсолютную температуру  $T$ . В рассматриваемом сейчас случае в качестве объекта исследования выбран эффект Джоуля—Томсона. Результат экспериментального определения этого эффекта представится в виде отношения  $\Delta\tau/\Delta p$ , где числитель и знаменатель — непосредственно измеренные перепады температуры и давления. В соответствии с только что изложенными соображениями выразим отношение перепадов в форме производной  $(\partial\tau/\partial p)_T$ . В качестве основы для теоретического расчета мы располагаем уравнением (5.23'), в котором отношение разностей также замещается изохорной производной от абсолютной температуры по давлению. Кроме того, для упрощения последующих записей оно несколько преобразуется:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T = \frac{T}{c_p} \left[ \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{v}{T} \right] = \frac{vT}{c_p} \left[ \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T} \right],$$

или

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T = \frac{vT}{c_p} \left( \alpha - \frac{1}{T} \right), \quad (5.23'')$$

где  $\alpha = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$  — температурный коэффициент объемного расширения (отнесенный к текущему значению переменной  $v$ ).

Сопоставим теперь теоретически полученное выражение для эффекта Джоуля—Томсона с результатами его экспериментального определения. Для этого, очевидно, необходимо в (5.23'') перейти от абсолютной температуры  $T$  к эмпирической  $\tau$  — операция, хорошо нам знакомая. Для левой части уравнения сразу получаем

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \tau}{\partial p} \right)_T \frac{dT}{d\tau}.$$

В правой части уравнения аналогичному преобразованию подлежат характеристики вещества — теплоемкость  $c_p$  и температурный коэффициент объемного расширения  $\alpha$ . Имеем

$$c_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial q}{\partial \tau} \right)_p \frac{d\tau}{dT} = c_p' \frac{d\tau}{dT};$$

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial \tau} \right)_p \frac{d\tau}{dT} = \alpha' \frac{d\tau}{dT}.$$

Величины  $c_p'$  и  $\alpha'$ , физический смысл которых не нуждается в пояснениях, должны рассматриваться как извест-

ные (на основании экспериментальных данных) функции  $\tau$ . Теперь (5.23'') приводится к виду

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t \frac{dT}{d\tau} = \frac{vT}{c_p' \frac{d\tau}{dT}} \left(\alpha' \frac{d\tau}{dT} - \frac{1}{T}\right),$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t = \frac{vT}{c_p'} \left(\alpha' \frac{d\tau}{dT} - \frac{1}{T}\right),$$

или после несложных преобразований

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{d\tau} = \frac{v\alpha'}{v + c_p' \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t}.$$

Мы пришли к дифференциальному уравнению, связывающему температуры  $T$  и  $\tau$ . Уравнение легко интегрируется. Переменные сразу разделяются:

$$\frac{dT}{T} = \frac{v\alpha'}{v + c_p' \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t} d\tau,$$

откуда

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{v\alpha'}{v + c_p' \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t} d\tau.$$

Здесь индексом 0 отмечены температуры, соответствующие реперной точке (единственной), для которой принимается, что условие  $T=\tau$  выполняется строго. Все величины, входящие в состав подынтегральной функции (включая объем  $v$ ), представляют собой эмпирически заданные (на основании экспериментальных данных) функции температуры  $\tau$ . Разумеется, возможно только численное интегрирование, результат которого запишем в виде

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{v\alpha'}{v + c_p' \left(\frac{\partial \tau}{\partial p}\right)_t} d\tau = I(\tau).$$

Окончательно имеем

$$\ln(T/T_0) = I(\tau) \text{ или } T = T_0 \exp[I(\tau)].$$

По этому уравнению, очевидно, может быть определено значение абсолютной температуры, соответствующее лю-

бой данной точке шкалы реального газового термометра. Как и следовало ожидать, обнаруживаемое расхождение весьма мало. Согласно упоминавшимся ранее данным разность температур внутри интервала  $0-100^\circ\text{C}$  нигде не превосходит значения  $26 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$  для воздушного термометра и  $7 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}$  для водородного. Таким образом, опыт очень убедительно, с чрезвычайно высокой степенью точности подтверждает теоретически установленную тождественность обеих шкал — идеально-газовой и абсолютной. Точнее говоря, результат в конечном счете означает, что идеально-газовое состояние воспроизводится в эксперименте с высоким совершенством.

**Заключение.** Проблема построения шкалы абсолютной температуры, рассмотрению которой посвящена настоящая глава, представляет для нас исключительный интерес — ее решение создает реальную возможность осуществить экспериментальную проверку идеи, являющейся одним из краеугольных камней термодинамики (ибо она служит обоснованием правомерности включения в уравнение сохранения энергии, выраженное в термодинамической форме, такого важнейшего взаимодействия, как термическое). Суть этой идеи заключается в том, что термическому взаимодействию ставятся в соответствие в качестве координаты состояния и потенциала взаимодействия две физические величины, из которых одна (потенциал) по своей физической природе определяется (точнее, идентифицируется) как температура, а другая (она должна здесь рассматриваться как дотоле вообще неизвестная науке) вводится посредством самого утверждаемого соответствия, количественно выраженного в форме уравнения (5.1). В подтверждение правильности рассматриваемой идеи можно привести сильные аргументы. Тем не менее при строгом рассмотрении ее приходится оценить как суждение по аналогии.

Таким образом, концепция термического взаимодействия, лежащая в основе (5.1), не может считаться достоверной и, следовательно, сам факт существования термической координаты состояния — энтропии — можно утверждать только как правдоподобную гипотезу, подлежащую проверке опытом.

Однако осуществление такой проверки в наиболее естественной форме сопоставления следствий из принятой гипотезы с соответствующими экспериментальными данными крайне осложнено из-за специфической трудности весьма принципиального характера. Исходная гипотеза

содержит в себе определение термического потенциала в отношении его физической природы, но не дает никаких оснований для установления его численного значения. Существенно, что физический эффект (обмен теплотой), на основе которого термический потенциал идентифицируется как температура, всецело обусловлен разностью температур и даже не может быть поставлен в связь с их абсолютным значением. Поэтому величина  $T$  (абсолютная температура), входящая в уравнение (5.1), как величина физическая должна быть доопределена установлением способа ее измерения. До этого, в сущности, все соотношения, получаемые как следствия уравнения сохранения энергии (2.9), должны быть отнесены к категории чисто теоретических (абстрактных математических) зависимостей, которые принципиально не могут быть сопоставлены с данными реального эксперимента.

Очевидно, вопрос о способе измерения абсолютной температуры получит полное решение, если будет создана возможность прямого перехода от показаний термометра к значениям абсолютной температуры. Таким образом, возникает проблема установления соответствия между шкалой реального термометра (эмпирической шкалой) и шкалой абсолютной температуры, иначе говоря, проблема построения шкалы абсолютной температуры. Принцип решения этой проблемы, как и принцип проверки в целом гипотезы существования энтропии, основан на сопоставлении теоретических выводов и данных опыта. Однако постановка задачи при этом иная, в известном смысле противоположная — идентичность теоретических и экспериментальных результатов не подвергается проверке, а постулируется априори, и таким образом получается соотношение, которое затем рассматривается как уравнение для определения количественной связи между абсолютной температурой и температурой, непосредственно измеренной.

Среди большого множества соотношений, которые в принципе могут служить основой для построения шкалы абсолютной температуры, выделяется своей исключительной простотой и ясностью физического смысла уравнение (5.5), которым определяются количественные закономерности процесса равновесного обмена теплотой, происходящего при наличии конечной разности температур взаимодействующих тел. Такое сочетание свойств создает особо благоприятные условия для анализа этого уравнения в качестве конкретного примера, обсуждение которого должно

привести к правильному и отчетливому пониманию принципиального содержания принятого метода построения абсолютной шкалы. Непосредственно, однако, не ясно, применимо ли уравнение (при выводе которого приходится оперировать такими величинами, как абсолютная температура и разность энтропии) в условиях, когда разность температур конкретно определена (прямым измерением), а значения абсолютных температур и разностей энтропий еще не могут быть введены в рассмотрение. Не является также самоочевидным, что при выполнении эксперимента реально возможно воспроизвести процесс, определяемый четырьмя состояниями, которые попарно связаны требованием равенства значений энтропии (в условиях, когда возможность определения значений энтропии принципиально исключена). Подробный и тщательный анализ приводит к заключению, что для подобных сомнений в действительности оснований нет. При этом выясняется также, что термометрические измерения сводятся к определению разности температур и, следовательно, могут быть выполнены с помощью любого термометра.

Таким образом, реализация эксперимента, соответствующего (5.5), не встречает никаких препятствий принципиального характера. Посредством несложных преобразований (5.5) замещается соотношением (5.6), которым абсолютные температуры тел, участвующих в теплообмене, определяются как величины, пропорциональные разности этих температур, причем коэффициенты пропорциональности выражаются в форме самых элементарных комбинаций количеств теплоты, отдаваемой первым телом и получаемой вторым. Тем самым, очевидно, устанавливается однозначное количественное соответствие между обеими температурами (абсолютной и произвольно принятой эмпирической) и, следовательно, дается решение задачи о построении шкалы абсолютной температуры. Уравнение (5.6) убедительно свидетельствует о большой простоте и ясности основной идеи эксперимента. Однако при всех его принципиальных достоинствах этот эксперимент из-за сравнительно невысокой точности на практике не применяется как средство построения абсолютной шкалы. Для этой цели используются некоторые другие эксперименты, существенно более сложные как по математической структуре исходного уравнения и смыслу выраженных в нем связей, так и по методике (экспериментальной и расчетной) выполнения, но зато осуществимые с требуемой степенью точности.

Подробно рассмотрен метод, основанный на уравнении (4.13), которым изотермическая производная от внутренней энергии по объему определяется как функция параметров состояния и термической упругости вещества. Показано, что применение этого метода приводит к установлению строго однозначного соответствия между шкалой абсолютной температуры и эмпирической шкалой, принятой при выполнении эксперимента. Выяснено, что в том случае, если эмпирическую шкалу можно считать идеальной-газовой, обе температуры должны быть связаны законом прямой пропорциональности, которая при соответствующем нормировании (при равенстве единиц измерения) переходит в тождественность. В этой связи вопрос о соотношении между обеими температурами (абсолютной и идеальной-газовой) рассматривается под разными углами зрения.

Вначале правая часть (5.5) определяется аналитически как отношение количества теплоты, которой идеальный газ в качестве промежуточной системы обменивается с обоими телами. Полученный результат неопровержимо свидетельствует о том, что идеально-газовая температура обладает свойствами абсолютной температуры. Последовательное развитие этого результата приводит к заключению, что в случае идеального газа любой круговой процесс удовлетворяет уравнению (5.1'), которое является наиболее прямой и общей количественной формой утверждения существования энтропии. При этом идеально-газовая температура непосредственно (по ее месту в уравнении) идентифицируется как абсолютная.

В чисто математическом аспекте эти важные результаты воспроизводятся совершенно независимым образом в форме доказательства того, что для идеального газа идеально-газовая температура является интегрирующим делителем по отношению к элементарному количеству теплоты. Таким образом, применительно к частному случаю вещества в идеально-газовом состоянии проблема энтропии решается строго дедуктивно в рамках закона сохранения энергии. Но обобщение достигается на основе опыта. И построение шкалы абсолютной температуры является наиболее принципиальной и сложной частью этой операции, все остальное (проверка правильности теоретически полученных соотношений) сводится к выполнению обычного физического эксперимента и не связано с преодолением каких-либо специфических трудностей. По отношению к термодинамической шкале температуры идеальный

газ является не единственным физически возможным термометрическим веществом, но единственным реально воспроизводимым с очень высокой степенью точности.

Наконец, отметим, что в настоящее время для шкалы абсолютной температуры принята система нормирования по одной реперной точке, в качестве которой избрана фундаментальная тройная точка воды. Этой точке присваивается температура 273,16 К точно, здесь К — символ единицы абсолютной температуры (кельвин).

## Глава шестая

### ПРОБЛЕМА ТЕПЛОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

#### 6.1. ПРИНЦИПИАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРОБЛЕМЫ

**Общие соображения.** Проблема теплового двигателя занимает особое место в термодинамике. Именно эта проблема явилась той почвой, на которой термодинамика зародилась и прошла стадию начального становления.

Под тепловым двигателем понимается система, посредством которой можно неограниченно долго осуществлять непрерывное преобразование термического воздействия в механическое. Позднее (см. § 10.2) мы убедимся в том, что термодинамика обязана своим возникновением ясно осознанной необходимости создать научно обоснованную теорию процесса, происходящего в преобразующей системе и составляющего принципиальное существо ее действия как орудия получения работы из теплоты. Изучим систему исходных идей рождавшейся в тот момент новой науки и внимательно рассмотрим их эволюцию. Но сейчас, отвлекаясь от исторического хода процесса формирования основ термодинамики, обсудим интересующую нас проблему с использованием всего объема располагаемых нами знаний.

Фундаментальный опытный факт, которым в значительной мере предопределяется выбор принципа действия теплового двигателя, заключается в том, что возлагаемая на него функция — производство механической работы за счет теплоты — физически реализуема только в форме сложного процесса непрямого преобразования. Это значит, что имеет место ситуация (ранее подробно разобранная нами), в которой система играет роль промежуточного



звена. Элементы окружающей среды, являющиеся источниками взаимодействия, не влияют друг на друга непосредственно; связь между ними устанавливается через систему, состояние которой соответствующим образом изменяется. При определении возможного характера этих изменений необходимо принять во внимание неперенное требование непрерывности и неограниченности во времени процесса преобразования. Это требование, очевидно, несовместимо с изменением состояния системы в форме односторонне направленного процесса, которому соответствует монотонное изменение ее параметров состояния. Процесс должен характеризоваться знакопеременным изменением параметров. Наиболее простой и естественной, практически единственно осуществимой формой изменения состояния системы, удовлетворяющей этому требованию, является периодически повторяющийся круговой процесс. Таким образом, двигатель представляет собой систему, которая вступает во взаимодействие с источниками окружающей среды и создает в ней остающиеся изменения, последовательно совершая круговые процессы (замкнутые циклы изменения состояния).

**Основные соотношения.** Периодический характер претерпеваемых системой изменений состояния придает ее действию отчетливо выраженную специфику, крайне неблагоприятно отражающуюся на эффективности ее как орудия преобразования. Для оценки отрицательного влияния особенностей, присущих рассматриваемой физической ситуации, сопоставим ее с условиями простейшего процесса преобразования теплоты в работу при квазистатическом изотермическом расширении (при равновесном взаимодействии системы с источником постоянной температуры). Если система представляет собой газообразное вещество и процесс совершается при обычных условиях — умеренном давлении и не слишком низкой температуре, то изменением внутренней энергии можно пренебречь и результаты процесса определяются в виде

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0; Q_{1-2} = L_{1-2},$$

т. е. теплота нацело превращается в работу.

Для обоих процессов — кругового (замкнутого цикла) и разомкнутого изотермического расширения идеального газа — характерно, что внутренняя энергия системы имеет одно и то же значение в начале и в конце процесса. Благодаря этому в обоих случаях энергетический баланс для процесса в целом не осложнен необходимостью учитывать

изменение внутренней энергии. Но это — единственная черта сходства, которую можно отметить при сопоставлении процессов; во всех других отношениях они глубоко различны. Изотермическое расширение является типичным примером односторонне направленного процесса, связанного с монотонным изменением параметров состояния и, следовательно, принципиально ограниченного в своем развитии. То обстоятельство, что внутренняя энергия остается неизменной, совершенно не меняет дела, так как ограничение устанавливается именно по параметрам (например, предельно возможная степень расширения). Вместе с тем процесс не подчинен каким-либо особым дополнительным требованиям, которые могли бы повлиять на соотношения, характеризующие осуществляемый эффект с количественной стороны. Поэтому конечный результат определяется уравнением, выражающим для данного частного случая закон сохранения энергии в его чистой, ничем не осложненной форме.

В противоположность этому круговой процесс подчинен особому рода жесткому требованию, которое органически связано с его собственными свойствами и оказывает сильное влияние на количественное соотношение между эффектами, возникающими в окружающей среде. Как мы с полной определенностью установили, одной из важнейших особенностей циклических изменений состояния системы является неразделимость двух следствий ее взаимодействия с окружающей средой — преобразования теплоты в работу и переноса теплоты с более высокого температурного уровня на более низкий. Это означает, что количество теплоты, получаемой системой из окружающей среды, возвращается в окружающую среду частично в виде работы и частично в виде теплоты более низкой температуры. Таким образом, уравнение, определяющее конечный результат действия системы, представится в виде

$$Q' = L + Q'', \text{ или } L = Q' - Q''.$$

Здесь  $Q'$  и  $Q''$ , как и ранее, — количество теплоты, полученной системой из окружающей среды и отданной в окружающую среду соответственно. Сопоставление этого уравнения с ранее полученным наглядно иллюстрирует суть дела: количество теплоты  $Q''$ , возвращаемой в процессе преобразования окружающей среде в виде теплоты же, должно быть оценено как чистая потеря — потеря неустранимая, обусловленная самой структурой процесса. Но ценой этой потери преобразующая система освобождает

ется от ограничения длительности ее действия. В этом смысле можно сказать, что количество теплоты  $Q''$  есть плата за возможность создать условия, необходимые для непрерывного сколь угодно длительного действия системы.

КПД теплового двигателя. Основной вывод из сказанного заключается в том, что в тепловом двигателе может быть полезно использована — превращена в работу — только часть того количества теплоты, которое заимствуется им из теплового источника. Очевидно, эффективность работы двигателя тем выше, чем больше эта полезно используемая часть. Соответственно рациональная количественная мера эффективности должна быть построена в виде

$$\eta = L/Q', \quad (6.1)$$

или

$$\eta = 1 - Q''/Q'. \quad (6.1')$$

Как известно, такого рода величина, применяемая для количественной оценки эффективности действия («степени совершенства») технического устройства и представляющая собой отношение количества энергии, используемой в устройстве полезно (т. е. в соответствии с его назначением), к общему количеству энергии, затрачиваемой на его действие, называется *коэффициентом полезного действия* (КПД). Это название принимается и для величины  $\eta$ , определяемой (6.1). Надо, однако, подчеркнуть, что физическая ситуация, которая характеризуется величиной  $\eta$ , в данном случае отличается глубоким своеобразием, и это сообщает самому понятию КПД очень специфический смысловой оттенок. По идее (в согласии с которой термин обычно и употребляется) в КПД должны находить отражение потери энергии, обусловленные эффектами, которые возникают в ходе процесса, совершающегося в соответствии с назначением устройства. Эффекты эти, сопутствующие основному процессу, совершенно чужеродны по отношению к нему и никак не связаны с принципом действия устройства. Теоретическая идеальная модель рабочего процесса устройства полностью свободна от такого рода эффектов, и по определению понятия ее КПД следует приписать значение, равное единице. Отклонение КПД реального устройства от единицы характеризует различие между практически достигнутой эффективностью и принципиально возможной.

Совсем другой круг идей и физических представлений связан с величиной  $\eta$ , которую мы ввели в рассмотрение посредством (6.1). Предметом обсуждения вовсе не был

вопрос о соотношении между принципиальными возможностями процесса преобразования теплоты в работу и практически достигаемыми результатами. Проблема теплового двигателя изучается здесь в чисто теоретической постановке, и ее конкретное содержание составляет анализ именно принципиальных возможностей осуществления непрерывного и неограниченного во времени преобразования теплоты в работу. Уравнение (6.1) является концентрированной формой выражения основного результата анализа: обязательной предпосылкой реализации непрерывно совершающегося процесса преобразования теплоты в работу является потеря некоторой доли расходуемого количества теплоты. В противоположность предыдущему эта потеря является органически неотделимым свойством основного процесса, и ее отнюдь не следует относить к числу вторичных эффектов, обусловленных несовершенством устройства и подлежащих устранению. Разумеется, было бы совершенно неправильно рассматривать величину  $\eta$  в духе обычного понимания — как некую меру уменьшения (под влиянием этого рода эффектов) теоретически достижимого результата при переходе к реальным условиям. С целью оттенить особый смысл величины  $\eta$  и одновременно отметить, что ее значение всецело определяется принципиальной структурой совершаемого системой кругового процесса и, следовательно, ничего кроме основных свойств этого процесса характеризовать не может, примем для нее наименование *КПД цикла*, или, еще полнее, *термический КПД цикла* (немного позднее мы дадим мотивированное объяснение такому дополнению).

Итак, надо считать достоверно установленным, что в состав (6.1') для КПД цикла обязательно должно входить слагаемое, которым определяется принципиально неизбежное отклонение его от единицы. Слагаемое это представляет собой относительное количество бесполезно израсходованной теплоты. Однако подобный чисто качественный результат нас удовлетворить не может. Потерянное количество теплоты, несомненно, зависит от конкретных условий процесса, и мы ставим перед собой задачу определить относящиеся сюда закономерности, с тем чтобы получить рациональную основу для направленного влияния на эффективность действия теплового двигателя.

Строгое и полное количественное исследование возможно только по отношению к равновесному (квазистатическому обратимому) процессу. Многие, порой достаточно важные черты реальных процессов, в особенности таких

интенсивно развивающихся, как рабочий процесс теплового двигателя, органически чужды этому идеализированному представлению и не могут найти в нем отражение. Вместе с тем другие, наиболее существенные основные черты, очищенные от разнородных наслоений, иногда важных, но всегда вторичных по своей природе, раскрываются с большой определенностью. Поэтому строгое термодинамическое рассмотрение проблемы приводит к таким соотношениям, которые представляют собой фундаментальные закономерности, определяющие самые глубокие свойства, общие для обширных классов явлений.

## 6.2. ЦИКЛ КАРНО

**КПД цикла.** Предметом изучения является процесс непрерывного производства работы в ходе равновесного взаимодействия между источниками окружающей среды и системой, претерпевающей циклическое изменение состояния. Как нам хорошо известно, характерной особенностью равновесных взаимодействий любого рода является единообразие отвечающих им количественных закономерностей. Поэтому исследованию можно придать обобщенный характер, если рассматривать тепловой двигатель как частный случай преобразующей системы, обладающей двумя степенями свободы, из которых одна определена как деформационная, а другая — степень свободы рода  $x$  — представлена параметрами состояния: координатой  $x$  и потенциалом  $P$  (и соответственно количеством воздействия  $dQ_x = P dx$ ). Зададимся целью установить количественные соотношения, которыми определяется эффективность процесса преобразования воздействия рода  $x$  в механическую работу.

Система совершает круговые процессы. Поэтому в пределах цикла существуют два состояния, в которых координата  $x$  принимает некоторое заданное значение. В первый раз система проходит через это значение  $x$ , когда изменение ее состояния ориентировано в сторону возрастающих значений координаты и сопровождается притоком количества воздействий рода  $x$  в систему из окружающей среды. Второй раз это происходит при изменении состояния обратного знака и связано с отводом воздействия из системы в окружающую среду. Для соответствующего элементарного интервала  $dx$  (который система проходит в первый раз при возрастании координаты от  $x$  до  $x+dx$ , а во

второй раз — при приближении к  $x$  сверху) количества воздействия по абсолютной величине определяются как  $dQ_x' = P' dx$  и  $|dQ_x''| = P'' |dx|$ ,

причем в соответствии с направленностью преобразования  $P' > P''$ .

Если круговой процесс, совершаемый системой, отобразить на координатной плоскости  $P, x$  и через концы отрезка  $dx$  провести линии, параллельные оси ординат (линии постоянного  $x$ ), то из замкнутого отображающего контура окажется вырезанной узкая полоска, обрамленная малым замкнутым контуром (см. рисунок). Этот контур [образованный двумя линиями постоянного  $x$  и двумя малыми отрезками большого (основного) контура] является отображением элементарного цикла, которому, очевидно, соответствует уравнение

$$dL = dQ_x' - dQ_x'' = (P' - P'') dx,$$

где  $dL$  (без индекса) — элементарная работа (графически представляемая площадью вырезанной полоски).

Применительно к элементарному циклу  $dQ_x'$  есть то первичное количество воздействия, которое подлжит преобразованию, а  $dL$  — работа, получаемая как конечный эффект процесса. Поэтому в соответствии с соображениями, изложенными при выводе (6.1), КПД элементарного цикла должен быть представлен в виде

$$\eta = dL/dQ_x', \text{ или } \eta = 1 - dQ_x''/dQ_x'.$$

Однако теперь мы можем пойти дальше и выразить КПД через параметры процесса. Действительно, подставляя значения  $dQ'$  и  $dQ''$ , имеем

$$\eta = 1 - P''/P'. \quad (6.2)$$

Выясняется, что КПД элементарного цикла весьма просто определяется через значения потенциалов обоих источников рода  $x$ , с которыми система вступает во взаимодействие, и совершенно не зависит от каких-либо других условий процесса или от свойств системы. В свете этого очень интересного результата рассмотрим задачу о КПД цикла в общем виде, не ограничивая себя предположением, что происходят только элементарные процессы изменения состояния системы.

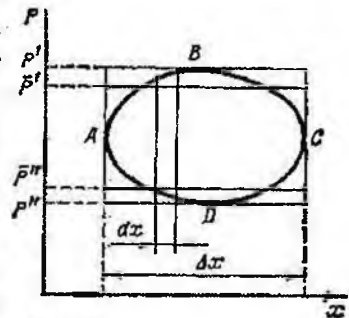


Рис. 6

Итак, рассматривается круговой процесс, совершаемый системой и отображенный на диаграмме замкнутым контуром  $ABCD$  произвольного очертания. В таком случае количества воздействия рода  $x$ , которыми система обменивается с окружающей средой, определяются в виде (напомним, что во все соотношения вводятся абсолютные значения величины  $Q_x$ )

$$Q'_x = \int_{(B)}^C P dx \quad \text{и} \quad Q''_x = \int_{(D)}^C P dx.$$

чему как графические представления соответствуют площади областей, расположенных под ветвями контура — прямой  $ABC$  и обратной  $CDA$ . Таким образом, КПД цикла определяется конфигурацией отображающего контура в целом (что, конечно, легко предвидеть) и, следовательно, зависит от всей совокупности частных условий взаимодействия системы с окружающей средой. В такой ситуации уравнение типа

$$\eta = 1 - Q''_x / Q'_x$$

не дает оснований для каких-либо суждений общего характера. Однако, имея в виду (6.2), произведем в полученном соотношении некоторые преобразования и прежде всего введем средние на интервалах  $A(B)C$  и  $A(D)C$  значения потенциала  $P$ , определив их посредством уравнений

$$\bar{P}' = \frac{\int_{(B)}^C P dx}{x_C - x_A} \quad \text{и} \quad \bar{P}'' = \frac{\int_{(D)}^C P dx}{x_C - x_A},$$

где черта сверху — знак усреднения.

Если теперь для упрощения записи ввести обозначение  $\Delta x = x_C - x_A$ , то выражения для количеств воздействия  $Q'_x$  и  $Q''_x$  перепишутся в виде

$$Q'_x = \bar{P}' \Delta x; \quad Q''_x = \bar{P}'' \Delta x.$$

Геометрический смысл выполненного преобразования предельно ясен — ограниченные сверху кривыми линиями (ветвями контура  $ABC$  и  $ADC$ ) фигуры, площади которых определяют собой количества воздействия  $Q'_x$  и  $Q''_x$ , замещаются равновеликими прямоугольниками высотой  $\bar{P}'$  и  $\bar{P}''$ , соответственно. Важное значение для последующего

имеют физические представления, связанные с полученными выражениями. Легко понять, что  $\bar{P}'$  и  $\bar{P}''$  представляют собой средние из значений потенциалов источников — положительных  $P'$  и отрицательных  $P''$  соответственно. Далее выясняется (два последних уравнения для  $Q'_x$  и  $Q''_x$ ), что действительный круговой процесс эквивалентен в отношении количеств воздействия, которыми система обменивается с окружающей средой, круговому процессу, осуществляемому посредством только двух источников постоянного потенциала. Возможность замещения множества источников единственным источником основана, очевидно, на том, что потенциалу этого единственного источника приписывается правильно выбранное среднее значение. Как следует из всего ранее изложенного, эквивалентность круговых процессов в отношении взаимодействия с окружающей средой означает, что они эквивалентны также по эффективности. Таким образом, задача об эффективности цикла, поставленная в общем виде, сведена к исследованию кругового процесса, совершаемого системой во взаимодействии с одним источником и одним стоком. КПД цикла сразу определяется в виде

$$\eta = 1 - \bar{P}'' / \bar{P}'. \quad (6.2')$$

Это уравнение, тождественное по форме (6.2), позволяет сделать некоторые важные выводы. КПД цикла не зависит ни от физических свойств системы, ни от абсолютной величины работы или характера ее распределения между отдельными частями цикла и всецело определяется соотношением между средними потенциалами источников и стоков. Чем больше  $\bar{P}'$  и меньше  $\bar{P}''$ , тем выше эффективность процесса. Поэтому целесообразно раздвигать границы возможного изменения потенциалов. При заданных границах эффективнее окажется тот контур, для которого средние значения потенциалов ближе к экстремальным.

В вопросе об эффективности цикла надо, в сущности, различать две стороны. КПД цикла прежде всего зависит от физически достижимых экстремальных (наибольшего и наименьшего) значений потенциалов. При фиксированных границах возможного изменения потенциала КПД определяется конфигурацией контура, конкретно — степенью близости его ветвей соответствующим предельным изопотенциальным линиям. Наибольшее значение КПД, очевидно, отвечает условиям

$$\bar{P}' = P' \quad \text{и} \quad \bar{P}'' = P''$$

(где  $P'$  и  $P''$  — предельные значения потенциалов), т. е. тому случаю, когда система вступает во взаимодействие только с двумя источниками: положительным (источником) наивысшего потенциала и отрицательным (стоком) наинизшего потенциала. Следовательно, если физически возможные изменения потенциала ограничены интервалом  $P', P''$ , то наибольшее возможное значение КПД цикла определяется уравнением

$$\eta_{\max} = 1 - P''/P'. \quad (6.3)$$

Мы пришли к чрезвычайно общему и глубоко принципиальному выводу: КПД цикла, отличающегося наивысшей (для данных физических условий) эффективностью, совершенно не зависит от свойств преобразующей системы и всецело определяется отношением значений потенциалов, ограничивающих область их реально осуществимых изменений.

**Непреобразуемость термического потенциала.** Проблема двигателя обсуждалась в самых общих предположениях. Однако в наших рассуждениях содержится некоторая тонкость, заслуживающая внимания. Из рассмотрения (6.3), равно как и (6.2'), с полной очевидностью следует, что преобразующая система может функционировать с ненулевой эффективностью только при том неременном условии, что она вступает во взаимодействие по меньшей мере с двумя источниками разного потенциала. Это означает, что существование таких источников является обязательной предпосылкой возможности создания двигателя данного рода — вывод также очень принципиальный по своему содержанию. Но легко понять, что все наши суждения об условиях процесса являются следствием отождествления потенциалов системы и источника, с которым она равновесно взаимодействует.

Равенство потенциалов системы, совершающей равновесный процесс, и сопряженного с ней источника не может вызвать никаких сомнений, если взаимодействие является непосредственным (что принималось как нечто само собой разумеющееся). Положение коренным образом изменяется, если возможно сопряжение системы с окружающей средой через количественно преобразующую связь (см. § 1.2). В этих условиях соотношение между потенциалами системы и взаимодействующего с ней источника зависит от коэффициента преобразования связи. Поэтому, располагая набором связей (или связью с переменным регулируемым коэффициентом преобразования), можно осуществить лю-

бой круговой процесс посредством сопряжения системы с одним источником. (Конечно, предполагается, что связь замкнута только на систему и источник и не участвует в других взаимодействиях с окружающей средой.)

Термический потенциал безусловно не допускает количественного преобразования. В силу этой важной его особенности по отношению к тепловому двигателю вывод о необходимости двух (по меньшей мере) источников сохраняется в полном объеме. Поэтому преобразующую термодинамическую систему надо всегда рассматривать совместно с двумя источниками термического взаимодействия различной температуры. При фиксированных границах интервала реально возможного изменения температуры цикл наивысшей эффективности определится как круговой процесс, образованный двумя изотермами, которые соответствуют граничным температурам (являющимся одновременно и температурами источников), и двумя адиабатами. Таким образом, хорошо знакомый нам замкнутый цикл, который длительное время привлекал наше внимание как простейший частный случай кругового процесса термодинамической системы, вместе с тем является и наивыгоднейшим.

**Историческая справка.** Здесь уместно отметить, что обсуждаемые нами результаты анализа проблемы теплового двигателя — результаты, представляющие собой положения весьма принципиального характера и имеющие первостепенное значение для построения термодинамической теории проблемы (необходимость двух источников теплоты разной температуры; структура цикла наивысшей эффективности; независимость эффективности цикла от свойств рабочего вещества; определяющая роль экстремальных температур), были впервые опубликованы в небольшой по объему, но неоценимой по богатству и глубине содержания книге, вышедшей в свет в 1824 г. под названием «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу». Ее автором был С. Карно (Sadi Carnot), гениальный французский ученый, первый в ряду великих основоположников термодинамики, в то время никому не известный молодой инженер. Нам предстоит в дальнейшем (см. § 10.2) подробнее ознакомиться с идеями Карно. Сейчас упомянем только, что простейший и наивыгоднейший круговой процесс преобразующей термодинамической системы, образованный двумя изотермами и двумя адиабатами, вошел в термодинамику как *цикл Карно*. В соответствии с общим уравнением (6.3), которое можно рассматривать как соотношение, определяющее количественную меру эффективности «обобщенного цикла Карно», КПД цикла Карно

$$\eta_c = 1 - T''/T', \quad (6.4)$$

где  $T'$  и  $T''$  — температуры, соответствующие изотермам. Индекс  $C$  вводится с целью отметить, что рассматривается цикл Карно.



Анализ свойств цикла Карно. Надо дать себе ясный отчет в том, что уравнением (6.4) устанавливается в заданных физических условиях уровень преобразуемости теплоты в работу. Величина  $\eta_c$  характеризует особенности физической ситуации, а не свойства применяемого цикла, хотя связывается она — это подчеркивается ее названием — именно с циклом. При правильном понимании сути дела это не может явиться причиной каких-либо неясностей: посредством цикла Карно преобразование теплоты в работу реализуется со всей принципиально достижимой полнотой, и поэтому, фиксируя физические условия, мы тем самым определяем КПД цикла (и обратно, значением КПД цикла Карно однозначным образом устанавливается соотношение между экстремальными температурами).

В общем случае цикла произвольной конфигурации для определения КПД воспользуемся той формой представления, которая принята в (6.2) и по существу является КПД цикла Карно, эквивалентного рассматриваемому круговому процессу:

$$\eta = 1 - \bar{T}'' / \bar{T}'. \quad (6.4')$$

Сопоставляя уравнения (6.4) и (6.4'), отмечаем, что второе отличается большей сложностью. При этом имеется в виду не сложность природы величин  $\bar{T}'$  и  $\bar{T}''$ , входящих в его состав, а смысл выражаемых им знаний. В свете ранее изложенных представлений уравнение (6.4') надо рассматривать как зависимость, характеризующую некоторый конечный результирующий эффект. Цикл вписан в определенные температурные границы ( $T'$ ,  $T''$ ), и этим устанавливается предел физически достижимой эффективности преобразования в строгом соответствии с (6.4) безотносительно к каким бы то ни было особенностям конфигурации реального цикла. Эти особенности отражаются на соотношении между средними ( $\bar{T}'$ ,  $\bar{T}''$ ) и экстремальными ( $T'$ ,  $T''$ ) температурами цикла, т. е., в конечном счете, между КПД реального цикла и соответствующего цикла Карно. В итоге мера действительной степени полноты использования затрачиваемого количества теплоты (или, иначе, мера относительного количества потерянной теплоты) правильно выражается посредством уравнения (6.4'), написанного в усредненных температурах. Интересно отметить, что все суждения, относящиеся к вопросу об оценке эффективности цикла, основаны на анализе одних только температурных условий процесса. В этой связи упоминавшийся ранее термин «термический КПД цикла» пред-

ставляется вполне оправданным. Уравнение (6.4), которым величина  $\eta_c$  определяется в соответствии с имеющими место температурными условиями, отличается большой простотой формы. Но оно связано с обширным кругом вовсе не простых по своему существу мыслей. Нам уже представлялась (и неоднократно) возможность подчеркнуть, что при сравнительном анализе свойств различных по конфигурации циклов предельные значения температуры — максимальное  $T'$  и минимальное  $T''$  — надо считать фиксированными. Этим требованием, очевидно, обеспечивается выполнение условий сопоставимости циклов, так как реализуемые в ходе их осуществления различные распределения температуры во всех случаях ограничены одним и тем же интервалом. Таким образом, температуры  $T'$  и  $T''$  заданы как некие граничные значения, определенные на основании каких-то привнесенных сторонних по отношению к самой задаче сравнения циклов соображений. Однако если теперь принять во внимание именно эти соображения, если поставить перед собой вопрос о причинах, которыми обусловлена необходимость установления ограничений, о природе этих ограничений и в особенности о степени их количественной стабильности, то выяснится, что под этим углом зрения верхняя граница во многих отношениях существенно отличается от нижней и что само понятие «определенности» граничного значения получает, в сущности, различный смысл для каждой из границ.

Источником питания работающего теплового двигателя служат (в подавляющем большинстве случаев) не те природные резервуары энергии, которые непосредственно имеются в окружающей среде. Для производства работы используется теплота, выделяющаяся при глубинном изменении состояния вещества — в ходе превращения (химического, ядерного) его внутренней структуры. Этот эффект является существенным элементом рассматриваемого в целом рабочего процесса теплового двигателя (теплосиловой установки). Возможны различные формы его осуществления — от полного разделения процессов генерации теплоты и ее преобразования в работу (специальные технические устройства; совершенно различные физические условия; пространственная разобщенность; обособленность применяемых веществ — топлива и рабочего тела) до органического их слияния в одно целое. Но во всех этих случаях происходит преобразование в работу теплоты, полученной от искусственно создаваемого источника. Разумеется, температурный уровень (лучше сказать, предельно допустимый температурный уровень) такого источника зависит не от особенностей физической обстановки, господствующей в окружающей среде, а от условий, в которых осуществляется сам процесс выделения теплоты, и в конечном счете определяется

располагаемыми техническими средствами. Можно отметить, что современная техника обеспечивает получение температур, достаточно высоких в том смысле, что с ними не связаны какие-либо ограничения, накладываемые на структуру термического цикла. Подлинные ограничения обусловлены соображениями о надежности работы собственно теплового двигателя, т. е. стремлением создать условия нормального функционирования устройства, предназначенного для непосредственной реализации процесса преобразования теплоты в работу. Именно на этой почве возникает необходимость в установлении верхнего предела допустимых изменений температуры рабочего тела в ходе воспроизведения цикла, вследствие чего в большой мере обесцениваются потенциальные возможности, порождаемые наличием высокотемпературных искусственных источников теплоты.

Таким образом, приходится признать, что реальные возможности увеличения эффективности цикла посредством повышения его максимальной температуры в значительной мере ограничены. Но вместе с тем надо подчеркнуть, что возникающий здесь барьер имеет в своей основе причины технического характера. Соответственно его преодоление, точнее, перемещение на более высокий уровень, связано с решением проблем, имеющих техническое содержание (создание материалов с определенными свойствами; искусственное улучшение термических условий работы материала и т. п.). Не входя в подробности, заметим, что разработка этих проблем (исследование разнообразных, порой весьма сложных задач, относящихся, главным образом, к области материаловедения и теории теплообмена в некотором сочетании с теорией упругости) происходит непрерывно и получаемые результаты должным образом учитываются. Научно-технический прогресс имеет своим логическим необходимым следствием смещение максимально допустимой температуры цикла вверх.

Совершенно другое, в известном смысле противоположное решение получает вопрос о реально достижимой наименьшей температуре цикла.

Отрицательными источниками (стоками) теплоты служат элементы окружающей среды, температура которых всецело определяется природными условиями. Практически с целью отвода теплоты от действующего теплового двигателя используют только атмосферный воздух и воду, подаваемую из окрестных водоемов (среди которых, конечно, могут быть и искусственно созданные, что, однако, совершенно не существенно, так как термический режим водохранилища устанавливается в зависимости от условий в окружающей среде и температура воды в нем может быть только выше, чем температура естественных источников). Таким образом, для замыкания цикла применяются непосредственно при-

родные тепловые источники (или иногда источники несколько повышенной температуры), следовательно, нижний предел осуществимого изменения температуры рабочего тела ставится в прямую зависимость от внешних неуправляемых условий. Конечно, это вовсе не свидетельствует о невозможности искусственного понижения температуры источников — современная техника располагает весьма эффективными средствами охлаждения, позволяющими достигнуть чрезвычайно низких температур (см. § 9.2). Суть дела заключается в том, что предварительное искусственное охлаждение теплоотводящих сред потребовало бы значительной затраты энергии и привело бы не к улучшению, а к существенному ухудшению процесса в целом. В конечном счете при анализе термических условий цикла приходится принять в качестве нижнего предела температуру тех или иных элементов окружающей среды; в настоящее время не видно никаких путей к изменению этой ситуации.

Итак, из двух экстремальных температур ( $T'$  и  $T''$ ), значениями которых определяется КПД цикла Карно (иначе говоря, наивысшая достижимая эффективность цикла), только максимальная температура  $T'$  может рассматриваться как некая подвижная граница, смещающаяся вверх вместе с повышением уровня научно-технического развития. Минимальную температуру  $T''$  надлежит считать вполне устойчивым пределом, который предопределен самими условиями обитания человека. Эта строгая фиксированность значения  $T''$  влечет за собой некоторые важные следствия.

**Принцип невозможности вечного двигателя второго рода.** Прежде всего в порядке подведения итогов только что сказанного следует со всей категоричностью установить, что в теории теплового двигателя окружающие нас огромные резервуары энергии вообще не могут рассматриваться даже как потенциальные источники питания теплового двигателя<sup>1</sup> — их применение в качестве приемников теплоты (стоков) в полной мере предопределено и этому нет никакой физически реализуемой альтернативы. Таким образом, утверждается невозможность создания теплового двигателя, черпающего теплоту прямо из природных запасов энергии. Этот запрет формулируется (по предложению В. Оствальда, 1901 г.) как принцип, исключающий возможность осуществления *вечного двигателя (perpetuum mobile) второго рода*. Заметим, что в таком контексте термин «вечный двигатель второго рода» противопоставляется ранее существовавшему термину «вечный двигатель», которому

<sup>1</sup> Разумеется, использование естественных температурных неоднородностей для создания теплового двигателя не противоречит сказанному. Практическая целесообразность использования этой возможности в конечном счете определяется уровнем технического развития и состоянием природных энергетических ресурсов.

теперь придается дополнительное определение «первого рода» по признаку различного отношения обоих устройств к закону сохранения энергии: вечный двигатель первого рода ему противоречит, в то время как вечный двигатель второго рода с ним согласуется. Вместе с тем оба устройства охватываются единым понятием вечного двигателя на том основании, что производство работы в форме изолированного процесса, т. е. создание ее из «ничего» (вечный двигатель первого рода), и получение работы за счет энергии, заимствуемой из доступных неисчерпаемых природных резервуаров (вечный двигатель второго рода), — это эффекты, в практическом смысле мало чем отличающиеся друг от друга и в техническом отношении равноценные. Принцип исключенного вечного двигателя второго рода в концентрированной форме выражает большой объем знаний весьма принципиального содержания. Вопрос о месте этого принципа в общей структурно-логической схеме термодинамики заслуживает внимательного рассмотрения.

В принятой нами системе построения термодинамики весь круг относящихся сюда знаний получается в процессе последовательного развития теории теплового двигателя. Соответственно сам принцип представляет собой отдаленное, но логически необходимое следствие закона сохранения энергии, являющегося исходной точкой теории. Конечно, такое соотношение между законом сохранения энергии и принципом исключенного вечного двигателя второго рода возможно только потому, что в нашем изложении понятие энтропии (занимающее центральное место в термодинамической теории теплового двигателя) обосновывается посредством гипотезы, которая возникает, развивается и апробируется в рамках закона сохранения энергии.

Другая последовательность идей характерна для той структуры термодинамики, применительно к которой был сформулирован принцип невозможности вечного двигателя второго рода. Структура эта, справедливо называемая классической, позднее (см. § 10.3) явится для нас предметом тщательного анализа. Сейчас сосредоточим внимание на том, что классическому построению термодинамики соответствует концепция энтропии как понятия, которое формируется вне круга представлений, связанных с законом сохранения энергии. Очевидно, в этих условиях возникает насущная необходимость в особом — независимом по отношению к закону сохранения энергии — фундаментальном

принципе, который мог бы послужить основанием большого и сложного здания учения об энтропии. Мы увидим, что были выдвинуты весьма различно изложенные принципы (хотя сводимые друг к другу по существу). Томсону принадлежит идея принципа, представленного в форме утверждения (в котором находят отражение основные мысли Карно) невозможности получать (непрерывно!) работу посредством охлаждения некоторой массы вещества ниже температуры наиболее холодного элемента окружающей среды. Оствальд, перефразируя принцип Томсона, нашел для него чрезвычайно своеобразную словесную формулу, благодаря которой принцип получает смысл некоего аналога закона сохранения энергии и приобретает черты особой глубины и значительности. Резюмируя, констатируем, что принцип исключенного вечного двигателя второго рода в том или ином изложении при классическом построении термодинамики имеет основополагающее значение и ставится в один ряд с законом сохранения энергии («первое и второе начала» термодинамики). Под углом зрения, соответствующим принятому нами логическому строю термодинамики, этот принцип следует рассматривать как особую лаконичную и выразительную форму синтеза определенного рода следствий из закона сохранения энергии. Различие, как видим, очень существенное.

Здесь уместно обсудить следующий вопрос. Понятие вечного двигателя второго рода естественным образом связывается с проблемой теплового двигателя — в этом его практический смысл. Однако с принципиальной точки зрения едва ли можно удовлетвориться пониманием идеи невозможности вечного двигателя второго рода как утверждения исключительности свойств теплоты (в качестве источника производства работы) — такое сужение существа идеи неоправданно. Мы выяснили, что невозможность использования в процессе непрерывного производства работы единственного источника теплоты есть прямое следствие количественной непреобразуемости потенциала. Следовательно, в пределах правомочности этого ограничения принцип исключенного вечного двигателя второго рода применим к любым взаимодействиям. В этом отношении для учения о тепловом двигателе кардинальное значение имеет тот факт, что возможен только один вид равновесного термического взаимодействия — сопряжение при равных потенциалах.

Таким образом, глубокое своеобразие физических условий процесса непрерывного производства работы, получив-

шее отображение в обобщенном уравнении (6.3) и имеющее своим следствием возникновение неустраимых потерь преобразуемого количества воздействия (или, иначе говоря, принципиальную неполноту его преобразуемости), обусловлено причинами очень общего характера: циклическим характером процесса в сочетании с количественной непреобразуемостью потенциала взаимодействия. Но возникающее отсюда ограничение определяется количественно (а практически именно это наиболее существенно) конкретной физической обстановкой, в которой развивается процесс. Для теплового двигателя характерен высокий уровень неустраимых потерь. В этом проявляется специфика, свойственная теплоте как источнику непрерывного производства работы, — специфика, которая порождена особенностями термических условий нашего обитания. В конечном счете фундаментальное значение для проблемы теплового двигателя имеет тот факт, что температура элементов окружающей среды, используемых в качестве приемников теплоты, отнюдь не является величиной пренебрежимо малой в сравнении с наивысшими реализуемыми температурами цикла.

**Воздействие на КПД цикла Карно.** Вернемся теперь к вопросу о воздействии на КПД цикла Карно с целью увеличения его эффективности посредством повышения максимальной температуры  $T'$  и оценим эту возможность с количественной стороны. Пусть результаты работы в этом направлении реализуются в форме смещения верхней границы допустимых температур на  $\delta T'$ . В таком случае, представив соответствующее изменение КПД цикла Карно  $\delta \eta_c$  в виде  $\delta \eta_c = (\partial \eta_c / \partial T') \delta T'$ , получим согласно (6.4)  $\delta \eta_c = (T''/T'^2) \delta T'$ , или

$$\delta \eta_c = \frac{T''}{T'} \frac{\delta T'}{T'}. \quad (6.5)$$

Этим уравнением приращение КПД цикла Карно определяется непосредственно через относительное возрастание максимальной температуры  $T'$ . Таким образом, величины  $\delta \eta_c$  и  $\delta T'/T'$  прямо пропорциональны друг другу, причем коэффициент пропорциональности, равный отношению минимальной температуры к максимальной  $T''/T'$ , быстро убывает с возрастанием КПД цикла  $\eta_c$  — это становится особенно ясным, если переписать уравнение в виде

$$\delta \eta_c = (1 - \eta_c) \delta T'/T'.$$

Легко видеть, что соотношения складываются в достаточно точной мере неблагоприятно.

Приведем для иллюстрации некоторые численные данные. Учитывая весьма приближенный качественный характер последующих оценок, примем для нижнего предела возможного изменения температуры постоянное значение  $T_0 = 300$  К. В таком случае будем иметь

|                  |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|
| $T', \text{ К.}$ | 900  | 1200 | 1500 | 1800 |
| $\eta_c$         | 2/3  | 3/4  | 4/5  | 5/6  |
| $\delta \eta_c$  | 1/12 | 1/20 | 1/30 |      |

Последующие члены ряда, если иметь в виду не чрезмерно отдаленную перспективу, не представляют практического интереса для проблемы теплового двигателя (в обычном его понимании как устройства, выдающего в окружающую среду механическую работу за счет получаемой от нее теплоты).

Ради полноты обсуждения заметим, что для оценки влияния на КПД цикла Карно смещения (вниз) нижней границы возможного изменения температуры нетрудно получить соотношение, аналогичное (6.5),  $\delta \eta_c = -(T''/T') (\delta T''/T'')$ , или (с учетом того, что  $\delta T''$  — величина отрицательная)

$$\delta \eta_c = \frac{T''}{T'} \frac{|\delta T''|}{T''}. \quad (6.5')$$

В относительном представлении соотношения (6.5) и (6.5') совершенно идентичны. Отсюда прямо следует, что чувствительность величины  $\eta_c$  к изменению экстремальных температур не одинакова: смещение нижней границы должно отражаться на КПД цикла Карно сильнее, чем равное по абсолютному значению смещение верхней границы, — результат, в теоретическом отношении не лишенный интереса.

### 6.3. ОБРАТНЫЙ ЦИКЛ

**Вводные замечания.** Мы обсудили круг вопросов, связанных с концепцией цикла Карно как кругового процесса, применяемого в качестве наиболее совершенного средства непрерывного преобразования теплоты в работу. Однако этот аспект является, быть может, наиболее важным, но во всяком случае не единственным заслуживающим внимания. Уже в самом начале, при изучении свойств этого замечательного цикла в качестве простейшего по структуре процесса непрерывного равновесного взаимодействия между двумя источниками теплоты постоянной, но разной температуры, было установлено, что он является средством одновременной реализации двух эффектов — равновесного переноса теплоты с верхнего температурного уровня на нижний и преобразования (также равновесного) теплоты в работу (см. § 2.4). Оба эти эффекта органически неразделимы: они возникают и развиваются параллельно,

совершенно независимо от того, какой именно из них является той целью, ради которой осуществляется процесс. В рамках проблемы теплового двигателя основное, решающее значение имеет эффект преобразования теплоты в работу. Второму эффекту — передаче теплоты от более нагретого источника более холодному — уделится внимание только потому, что, сопутствуя с полной неизбежностью главному эффекту, он имеет своим необходимым следствием дополнительный (не связанный с преобразованием в работу и, значит, непроизводительный) отвод теплоты от источника более высокой температуры. Сам факт передачи теплоты источнику низкой температуры практически явным образом либо вообще не проявляется, либо приводит к некоторым дополнительным трудностям — это зависит от того, какой источник имеется в распоряжении. В том случае (преобладающем), когда отрицательный источник представляет собой протекающую (непрерывно обновляющуюся) среду или практически неограниченную массу среды, передача ему теплоты вообще не может отразиться на постоянном уровне самой природной обстановки. Когда же стоком служит водоем ограниченной емкости, то непрерывный подвод к нему теплоты будет неминуемо сопровождаться повышением температуры. Для устранения этого эффекта необходимо применение специальных мер.

Если теперь выделить процесс равновесного переноса теплоты с верхнего уровня на нижний как самостоятельный объект исследования и рассмотреть его вне связи с проблемой преобразования теплоты в работу, в качестве средства передачи теплоты от нагретого тела к холодному, то придется признать, что такая постановка вопроса не представляет практического интереса. Теплообмен между телами разной температуры — едва ли не самый распространенный процесс не только в природе, но и в технике. Но всегда этот процесс реализуется как прямое неравновесное взаимодействие между телами разной температуры. Процесс прямого теплообмена отличается исключительной простотой. Его равновесная модификация несоизмеримо сложнее, и вместе с тем ее применение не создает никаких преимуществ. Поэтому обратимая форма теплообмена никогда (разве за исключением каких-либо совершенно необычных обстоятельств) не используется.

Таким образом, с практической точки зрения равновесный перенос теплоты с верхнего уровня на нижний заслуживает внимания лишь постольку, поскольку он входит как необходимая составная часть в процесс преобразования теплоты в работу. Положение коренным образом изменяется, если рассматривать вопрос применительно к процессу противоположного направления. Возможность переноса теплоты с нижнего температурного уровня на верхний в условиях прямого неравновесного теплообмена исключена полностью. Как нам хорошо известно, единственной реализуемой формой этого процесса является не прямое равновесное взаимодействие между источниками разной температуры при посредстве промежуточной среды — конкретно *обратный цикл Карно*. Оба

эффекта, возникающие в окружающей среде при осуществлении обратного цикла Карно (отвод теплоты от более холодного тела и передача теплоты более нагретому), широко используются для практических целей. Особенно большой интерес представляет первый из них, фактически являющийся основным средством производства холода (т. е. охлаждения объекта воздействия ниже температуры окружающей среды).

**Холодильная установка.** Аналогично тепловым двигателям (тепловым установкам), которые производят работу, расходуя теплоту, получаемую из окружающей среды, холодильные установки вырабатывают холод, затрачивая подводимую извне работу на выполнение обратных круговых процессов, в ходе которых теплота извлекается из охлаждаемого пространства и выделяется в окружающую среду. Едва ли есть необходимость говорить о том значении, которое имеет обратный цикл Карно для теории устройств, производящих холод. Рассмотрим основные количественные соотношения, определяющие эффективность цикла холодильной установки. Предварительно надо обратить внимание на следующую важную особенность рабочего процесса установки. Необходимым элементом цикла холодильной установки является расширение рабочего тела (хладагента), именно в течение этого периода совершается охлаждение хладагента до требуемой температуры. Расширение может происходить в виде двух разных процессов, которым соответствуют изменения состояния хладагента весьма различного характера. В первом случае осуществляется адиабатическое расширение в его обычной равновесной форме; при расширении производится положительная работа. Во втором применяется существенно неравновесная, предельно необратимая и не связанная с совершением внешней работы форма расширения — дросселирование (см. § 5.5). Не входя ближе в рассмотрение этой альтернативы (причин, вызвавших ее возникновение, и соображений, на основании которых она разрешается в конкретных условиях), заметим, что не все последующие количественные оценки, справедливые в отношении первого случая, применимы и ко второму.

**Холодильный коэффициент.** В качестве количественной характеристики эффективности холодильной установки принимается *холодильный коэффициент*  $\epsilon$ , определяемый в виде

$$\epsilon = Q''/L, \quad (6.6)$$

или

$$\epsilon = Q''/(Q' - Q''). \quad (6.6')$$

Смысл отношения совершенно ясен. Количественной мерой полезного эффекта, возникающего как итог одного цикла холодильной установки, является количество теплоты  $Q''$ , отводимой от охлаждаемого пространства. На совершение одного цикла затрачивается работа  $L = Q' - Q''$ , подводимая извне. Отношение двух этих величин является наиболее представительной характеристикой эффективности цикла (или установки). Легко установить соотношение, связывающее холодильный



коэффициент с термическим КПД теплового двигателя  $\eta = (Q' - Q'')/Q'$ . На основании (6.6') составляем производную пропорцию

$$\varepsilon + 1 = Q'/(Q' - Q'') = 1/\eta,$$

откуда

$$\varepsilon = 1/\eta - 1. \quad (6.7)$$

Из (6.6') следует, что обратный цикл Карно является наиболее эффективным из всех холодильных циклов, физически осуществимых в заданном интервале температур. Действительно, при фиксированных температурах охлаждаемого пространства  $T''$  и приемника теплоты  $T'$  любое отступление от цикла Карно, очевидно, может иметь своим следствием только уменьшение количества теплоты  $Q''$ , отводимой от охлаждаемого пространства, и увеличение количества теплоты  $Q'$ , отдаваемой вовне (ибо в реальном цикле отклонение от наименьшей температуры цикла Карно  $T''$  возможно только в сторону уменьшения и отклонение от наибольшей температуры  $T'$  — в сторону увеличения; следовательно,  $Q'' < T''\Delta S$  и  $Q' > T'\Delta S$ , где, как всегда,  $\Delta S$  — изменение энтропии в процессе изотермического изменения состояния). Таким образом, максимально возможное значение холодильного коэффициента (холодильный коэффициент идеальной установки) определится в виде

$$\varepsilon_{\text{макс}} = T''/(T' - T'')$$

в полном согласии с уравнением (6.7), в котором надо положить  $\eta = (T' - T'')/T'$ . Очевидно, эта величина обладает теми же замечательными свойствами (независимость от рода рабочего вещества, однозначность зависимости от отношения  $T''/T'$ ), которые присущи КПД цикла Карно.

**Тепловой насос; отопительный коэффициент.** Рассмотрим теперь второй из интересующих нас эффектов, который состоит в передаче нагреваемому объекту теплоты, отводимой от источника более низкой температуры. Устройство, предназначенное для выполнения этой операции, называется *тепловым насосом* — наименование выразительное, но вызывающее не совсем правильное представление о сущности операции: количество теплоты  $Q'$ , передаваемой приемнику, определяется не только переносом («перекачиванием») ее в количестве  $Q''$  с нижнего уровня на верхний, оно включает в себя также то количество теплоты  $L = Q' - Q''$ , которое получается при преобразовании работы в теплоту.

Мерой эффективности теплового насоса служит величина, построенная по такому же принципу, как и холодильный коэффициент, и называемая *отопительным коэффициентом*:

$$\chi = Q'/L, \quad (6.8)$$

с учетом  $Q' = Q'' + L$

$$\chi = \varepsilon + 1. \quad (6.8')$$

Отсюда видно, что отопительный коэффициент изменяется параллельно холодильному коэффициенту. Нетрудно установить связь между

отопительным коэффициентом и КПД теплового двигателя. Сопоставляя (6.8) и (6.7), имеем

$$\chi = 1/\eta \quad (6.8'')$$

(что, впрочем, следует уже из самого определения понятия отопительного коэффициента).

Правая часть (6.8'') интересна в том отношении, что она явно свидетельствует о сложной природе отопительного эффекта, который включает в себя два разнородных явления. Прежде всего подводимая извне работа полностью превращается в теплоту, передаваемую нагреваемому объекту, — эта часть общего эффекта представлена вторым слагаемым. Очевидно, что в рассматриваемом отношении тепловой насос вполне идентичен широко распространенным электрическим нагревательным приборам (от реостата до промышленных электропечей). Однако (и в этом существенная специфика теплового насоса) преобразование работы в теплоту сопровождается переносом теплоты к отапливаемому пространству от источника более низкой температуры (чему соответствует слагаемое  $\varepsilon$ ). Заметим, что любая холодильная установка в принципе является и тепловым насосом (равно как и обратно), и в сущности различие заключается в том, который из эффектов утилизируется. Разумеется, возможно одновременное использование обоих эффектов (комбинированные установки). Однако обычно холодильные и отопительные установки работают в интервалах температуры, относящихся к различным температурным диапазонам.

#### 6.4. ВЛИЯНИЕ НЕОБРАТИМОСТИ

**Постановка задачи.** Предшествующие результаты получены в предположении полной равновесности всех рассматриваемых процессов. Это значительное и по существу принципиальное упрощение задачи обусловлено самой ее постановкой. Мы ставим своей целью выяснить основные общие законы, которым подчинен процесс непрерывного преобразования теплоты в работу. Для этого надо было сосредоточить внимание на главных чертах процесса, на особенностях, в которых отражаются условия, необходимые для осуществления процесса наивысшей возможной эффективности. Все остальное (все побочные явления, даже если они неотделимы от основного процесса и заметно влияют на конечный результат) на этой стадии исследования надлежало из рассмотрения исключить как источник осложнений, затемняющих физический смысл изучаемых эффектов. Теперь, когда основные законы установлены и достигнута известная ясность в отношении исходных представлений и количественных соотношений теории теплового двигателя,

снимем ограничение, выражающее требование полной равновесности всех исследуемых ситуаций, и рассмотрим, хотя бы в форме общей качественной оценки, вопрос о влиянии необратимости (несомненно, достаточно значительной) на эффективность процесса непрерывного преобразования теплоты в работу. При этом, однако, будем полагать, что внутренняя неравновесность преобразующей системы не столь значительна, чтобы нельзя было считать значения потенциалов  $T$  и  $p$  одинаковыми по всему ее объему (таким образом, требование равновесности в некотором смысле сохраняется).

В основу исследования положим принцип возрастания энтропии в термически изолированной системе. В качестве такой системы выделим совокупность трех элементов: двух тепловых источников разной неизменной температуры и промежуточной (преобразующей) системы, которая совершает круговые процессы, взаимодействуя с обоими источниками и отдавая работу в окружающую среду. Очевидно, эта совокупность действительно представляет собой адiabатическую систему (условимся отмечать величины, относящиеся к первому источнику, одним штрихом вверху и относящиеся ко второму источнику — двумя штрихами). Условимся также для удобства (чтобы не смешивать преобразующую систему с большой системой, образованной всеми тремя элементами в совокупности) называть преобразующую систему *рабочим телом*. Договоримся, наконец, о том, что все количественные соотношения будут в дальнейшем отнесены к одному круговому процессу.

**Основные соотношения.** Определим изменение энтропии системы в целом. Для этого предварительно найдем изменение энтропии каждого элемента в отдельности. Для источников имеем

$$\Delta S' = -Q'/T'; \quad \Delta S'' = Q''/T'',$$

где  $Q$  — абсолютное значение количества теплоты. Что касается рабочего тела, выполнившего законченный круговой процесс и вернувшегося в начальное состояние, то независимо от проявления необратимости изменение энтропии  $\Delta S$  всегда обращается в нуль. Таким образом, условие возрастания энтропии для системы в целом представится (в силу аддитивности энтропии) в виде неравенства

$$\Delta S' + \Delta S'' + \Delta S = -Q'/T' + Q''/T'' > 0,$$

откуда

$$Q'' > (T''/T') Q'.$$

В условиях равновесного кругового процесса (цикла Карно) соотношение между количествами теплоты  $Q'$  и  $Q''$  определяется уравнением

$$Q''_c = (T''/T') Q'_c.$$

Следовательно, при  $Q' = Q'_c$  должно быть  $Q'' > Q''_c$  и соответственно  $Q' - Q'' < Q' - Q''_c$ , или  $L < L_c$  и  $\eta < \eta_c$ .

**Изменение энтропии как мера необрауемости теплоты в работу.** Итак, необратимость процесса в конечном счете проявляется в понижении его эффективности (уменьшении КПД цикла). Как видно из самой последовательности выкладок, этот эффект обусловлен тем, что из-за необратимости возрастает относительно количество теплоты, которое должно быть отдано источнику низкой температуры ( $Q''/Q' > T''/T'$ ), и соответственно уменьшается доля полезно затрачиваемой теплоты. Физическая природа этих соотношений достаточно ясна. Суть дела заключается в том, что при завершении кругового процесса должно произойти восстановление первоначального значения энтропии рабочего тела. В ходе процесса в условиях полной обратимости его энтропия может изменяться только под влиянием взаимодействия с источниками: увеличиваться вследствие притока  $Q'$  от источника температуры  $T'$  и уменьшаться вследствие отвода теплоты  $Q''$  к источнику температуры  $T''$ . Отводимое количество теплоты определяется через подводимое [в виде  $Q'' = (T''/T') Q'$ ] из условия равенства абсолютных значений соответствующих изменений энтропии ( $|\Delta S''| = \Delta S'$ ). Если процесс необратим, то энтропия генерируется с большей или меньшей интенсивностью в сущности непрерывно, и ее дополнительное возрастание вызывает необходимость соответствующего увеличения количества отводимой теплоты. Вследствие этого ранее полученное уравнение, связывающее оба количества теплоты, замещается неравенством  $[Q'' > (T''/T') Q']$ .

Эти общие соображения можно дополнить соотношениями, представленными в виде уравнений (правда, имеющих качественный характер, так как не все величины, входящие в их состав, могут быть определены). С этой целью введем в качестве меры количества энтропии, генерируемой за один цикл, величину  $\Delta S_{ir}$  (здесь, как и ранее, индексом *ir* отмечается, что величина обусловлена необратимостью процесса). Очевидно, относительно этой величины можно утверждать только, что она существенно положительна ( $\Delta S_{ir} > 0$ ) — надо иметь в виду, что по постановке задачи процесс считается необратимым; в общем случае

следует ограничиться утверждением ее неотрицательности ( $\Delta S_{ir} \geq 0$ ). Теперь для изменения энтропии системы в целом за один цикл вместо первого неравенства имеем уравнение

$$-Q'/T' + Q''/T'' = \Delta S_{ir},$$

из которого получаем  $Q'' = Q'(T''/T') + T''\Delta S_{ir}$  и соответственно  $Q' - Q'' = Q'(1 - T''/T') - T''\Delta S_{ir}$ . Но  $Q' - Q'' = L$  и  $Q'(1 - T''/T') = L_c$ . Следовательно,

$$L = L_c - T''\Delta S_{ir}. \quad (6.9)$$

Очевидно, это уравнение, полученное из рассмотрения единичного цикла, справедливо и для любого числа их.

Уравнение (6.9) интересно тем, что им в явном виде устанавливается связь между уменьшением полезного эффекта, создаваемого действием теплового двигателя вследствие необратимости его рабочего процесса, и количеством генерируемой энтропии: производимая работа  $L$  отличается от наибольшей работы  $L_c$ , достижимой при тех же температурах тепловых источников, на величину, пропорциональную увеличению энтропии из-за необратимости  $\Delta S_{ir}$ , причем коэффициентом пропорциональности является температура  $T''$  теплового источника, принимающего теплоту наиболее холодного элемента системы горячий источник — рабочее тело — холодный источник. Если принять во внимание, что температура  $T''$  определяется условиями в среде, окружающей рабочее тело, и в сущности должна рассматриваться как неуправляемая, задаваемая извне величина (которую при всякого рода приближенных оценках вообще можно считать универсальной константой  $T_0$ ), то становится совершенно очевидным особое значение, которое приобретает величина  $\Delta S_{ir}$ : как следует из (6.9), она определяет собой работу, потерянную из-за несовершенства рабочего цикла теплового двигателя. Другими словами, величина  $\Delta S_{ir}$  (после умножения на заданный постоянный множитель  $T_0$ ) получает смысл количественной меры той теплоты, которая, принципиально говоря, могла быть преобразована в работу, но под влиянием диссипативных эффектов (т. е. вследствие неидеальности цикла) превращена в теплоту же, отдаваемую холодному источнику. В этом аспекте понятие энтропии обогащается новой идеей, которую мы попытаемся (несколько отходя от основной нити рассуждений) развить и углубить.

Предметом нашего исследования был вопрос о влиянии необратимости на эффективность процесса преобразования

теплоты в работу. Поэтому, естественно, было проведено сопоставление работы, производимой в ходе необратимого процесса, с той работой, которая может быть получена посредством обратимого процесса при прочих равных условиях. Выбор цикла Карно в качестве эталона сравнения полностью соответствует постановке вопроса, и найденное решение является прямым исчерпывающим ответом. Но сам вопрос поставлен так, что им не исчерпывается содержание проблемы преобразования теплоты в работу (в отношении полноты преобразования). Как нам хорошо известно, степень преобразуемости теплоты в работу ограничена принципиально, и даже в идеальных условиях цикла Карно часть затрачиваемой теплоты ни при каких обстоятельствах не преобразуется в работу, а отводится из преобразующей системы вовне в виде теплоты  $Q''_c = T''\Delta S_c$  (причем  $\Delta S_c = Q'/T'$ ; индексом  $c$  подчеркивается, что рассматриваемое соотношение справедливо только для цикла Карно, т. е. в идеальных условиях). Таким образом, понимание энтропии как особого рода количественной меры непреобразуемости теплоты в работу, как величины, которой определяется доля затрачиваемой теплоты, возвращаемая преобразующей системой в окружающую среду в виде теплоты же, — понимание, установленное первоначально только применительно к энтропии, генерируемой в условиях необратимого процесса, справедливо самым общим образом.

Сводя полученные соотношения воедино, представим в общем случае количество теплоты  $Q''$ , отводимой от преобразующей системы, в виде

$$Q'' = T''\Delta S = T''(\Delta S_r + \Delta S_{ir}) = T''\Delta S_r + T''\Delta S_{ir}. \quad (6.10)$$

(Напомним, что индексом  $r$  отмечаются величины, относящиеся к равновесным условиям. Очевидно,  $\Delta S_r = \Delta S_c = Q'/T'$ .) Это уравнение в компактной форме поясняет изложенные соображения. Заметим, наконец, что иногда само название «энтропия» переводят (точнее, истолковывают) как «превращение внутрь» — совершенно в духе обсуждаемой нами здесь концепции энтропии, которая, конечно, представляет определенный интерес с технической точки зрения.

Об ограниченности понятия КПД цикла. Рассмотрим теперь полученный результат в аспекте, который возвращает нас к основной нити исследования. Полезный эффект, создаваемый при затрате данного количества теплоты  $Q'$ , зависит только от количества теплоты  $Q''$ , отводимой в

окружающую среду в целом. Напомним, что термический КПД, который служит мерой эффективности процесса, определяется в виде  $\eta = (Q' - Q'')/Q' = 1 - Q''/Q'$  и, следовательно, является функцией одного только отношения  $Q''/Q'$ . Таким образом, количественный критерий качества рабочего процесса теплового двигателя выражен через отношение  $Q''/Q'$ , и, следовательно, для суждения о его «степени совершенства» достаточно располагать значением количества теплоты  $Q''$  как единой величины безотносительно к действительной сложности ее физической природы и удельного веса отдельных слагаемых, из которых она состоит.

Однако подобная прагматическая оценка ни в какой мере не может нас удовлетворить: результаты, получаемые при ее применении, совершенно недостаточны, не говоря уже о таких более глубоких требованиях, как их общее познавательное значение, прежде всего в прикладном отношении (как это всегда бывает, чрезмерный прагматизм в подходе к изучаемой проблеме в итоге неизбежно оборачивается обесцениванием достигаемых знаний именно в практическом смысле). Вопрос о практическом значении исследования круга задач, обсуждаемых нами, решается в конечном счете в зависимости от того, в какой мере теоретические выводы создают рациональную основу для определения эффективных методов воздействия на рабочий процесс теплового двигателя с целью его улучшения. Под этим углом зрения приходится признать, что едва ли не самое главное условие практической полезности теоретических знаний заключается в том, чтобы ими с наибольшей возможной полнотой и отчетливостью устанавливались подлинные причины ухудшения рабочего процесса, их происхождение и физическая природа — все это не в малейшей степени не разъясняется заданием КПД цикла.

**Потери неизбежные и устранимые.** Для нас совершенно ясно, что непосредственной причиной уменьшения полезного эффекта, создаваемого посредством преобразования теплоты в работу (т. е. уменьшения работы, получаемой при затрате данного количества теплоты), является отвод теплоты от преобразующей системы — отданное системой количество теплоты есть прямая потеря. Но столь же ясно, что было бы неправильно рассматривать эту потерю как результат случайных непредвиденных утечек теплоты, обусловленных какими-либо дефектами преобразующего устройства. Отвод теплоты представляет собой вынужденную сознательно осуществляемую операцию,

которая включается как обязательный элемент в состав кругового процесса. Назначение этой операции — восстановление начального значения энтропии рабочего тела. Таким образом, понижение эффективности преобразования теплоты в работу имеет своей первопричиной возрастание энтропии при реализации этого процесса, и чем сильнее выражено изменение энтропии, тем больше потерянная работа. В некоторой своей части, как нам хорошо известно, возрастание энтропии рабочего тела — эффект абсолютно неизбежный, обусловленный самим существом реального процесса преобразования теплоты. Рассмотрим относящиеся сюда количественные связи несколько подробнее — это будет для нас в определенной мере повторением уже известного, но повторением, здесь очень нужным.

Подлежащее преобразованию количество теплоты  $Q'$  необходимо прежде всего передать от горячего источника к преобразующей системе. Этот акт совершается в форме прямого неравновесного теплообмена, и, следовательно, обязательно должно быть  $T' > T_1$  [где  $T'$ , как и ранее, — температура горячего источника, а  $T_1$  — температура системы (рабочего тела) в период контакта с горячим источником]. После выполнения этой операции — первого элемента рабочего процесса — энтропия горячего источника уменьшается на  $\Delta S' = Q'/T'$ , а энтропия рабочего тела возрастает на  $\Delta S_1 = Q'/T_1$ . Очевидно,  $\Delta S_1 > |\Delta S'|$ . Ясно, что  $\Delta S_1$  тем меньше отличается от  $|\Delta S'|$ , чем меньше температурный напор  $\Delta T_1 \equiv T' - T_1$ . Наименьшее физически возможное значение  $\Delta S_1$  имеет место при обращении температурного напора в нуль. В этих условиях термическое взаимодействие между горячим источником и рабочим телом принимает равновесный обратимый характер, и, следовательно,  $\Delta S_1 = \Delta S_r$ . В общем случае, очевидно, будем иметь  $\Delta S_1 = \Delta S_r + \Delta S_{ir}$ , где индексы  $r$  и  $ir$  имеют тот же смысл, что и в предыдущих уравнениях. Итак, полагая  $\Delta T \rightarrow 0$ , получаем  $\Delta S_1 = \Delta S_{1\min} = \Delta S_r$  и одновременно  $\Delta S_1 = |\Delta S'| = Q'/T'$ , следовательно,  $\Delta S_{r1} = \Delta S_{1\min} = Q'/T'$ .

Примем теперь, что изменение состояния рабочего тела, не связанное с термическим взаимодействием, происходит в равновесных условиях (т. е. адиабатические процессы всегда будем полагать обратимыми — внутренняя необратимость считается пренебрежимо слабым эффектом). В этом предположении первая операция — изотермический подвод теплоты — становится единственным элементом процесса, при котором энтропия рабочего тела возрастает,



и  $\Delta S_1$  получает смысл единственного изменения его энтропии, с которым оно приходит к завершающей стадии процесса — отводу теплоты к холодному источнику (в дальнейшем индекс 1 при  $\Delta S$  опускается, так как надобность в нем отпадает). Очевидно, минимальное количество теплоты, которое должно быть отдано холодному источнику, определится в виде  $Q'' = T_2 \Delta S_1$  (где  $T_2$  — температура рабочего тела в период взаимодействия с холодным источником). Имея в виду, что отвод теплоты (так же как и подвод) осуществляется в форме прямого теплообмена, устанавливаем требование  $T_2 > T''$ . Вполне очевидно, что  $Q''$  получает наименьшее возможное значение в условиях равновесного взаимодействия, когда рабочее тело при расширении охлаждается до температуры холодного источника. В таком случае весь процесс полностью (и при внешних взаимодействиях, и при внутренних изменениях состояния) является обратимым. Наименьшее количество теряемой теплоты определится в виде  $Q''_{\min} = T'' \Delta S_1$  в полном согласии с уравнением (6.10), если его отнести к полностью обратимому процессу. Подставляя сюда  $\Delta S_1$ , получаем  $Q''_{\min} = (T''/T') Q'$ , или в относительной форме  $Q''/Q' = T''/T'$ . Наименьшая физически достижимая относительная потеря теплоты (или, что то же самое, потеря работы) определяется как отношение экстремальных температур цикла Карно — результат, хорошо нам знакомый из общей теории цикла Карно (из которого сразу следует  $\eta_{\max} = \eta_C = 1 - T''/T'$ ).

Последние соотношения в различной форме характеризуют предельные возможности использования теплоты для производства работы. Устанавливаемый ими предел не является абсолютным раз навсегда заданным, в этом смысле особенно показательно отношение экстремальных температур цикла  $T''/T'$  как количественная мера относительной потери работы. Мы очень подробно обсудили этот вопрос при изучении теории цикла Карно (§ 6.2) и убедились, что проблема смещения вверх границы принципиально достижимой полноты преобразования теплоты в работу — это проблема не термодинамическая. Во всяком случае, она решается на основе применения средств совершенно иного рода, чем непосредственное воздействие на условия осуществления самого процесса. Будем поэтому считать температурные условия взаимодействия преобразующей системы с тепловыми источниками, соответствующие наивысшей теоретически достижимой эффективности процесса, заданными, и обсудим интересующий нас вопрос (о создании ра-

циональной основы для выбора методов улучшения процесса) под углом зрения требования о наибольшей степени приближения к этой максимальной эффективности.

Причиной уменьшения фактически производимой работы по сравнению с максимально возможной является возрастание энтропии из-за необратимости процесса, и, следовательно, для уменьшения потери работы необходимо так воздействовать на физические условия процесса, чтобы ослабить интенсивность генерации энтропии. При разработке конкретных мер, предназначенных для осуществления такого рода воздействия, возникают задачи, далеко выходящие за пределы термодинамики. Однако одна из задач, решение которой в сущности создает предпосылки для правильного построения всей работы, имеет чисто термодинамическое содержание. Очень важно располагать надежной и достаточно полной информацией о распределении генерируемой энтропии  $\Delta S_1$  по отдельным стадиям процесса (лучше всего в форме относительной потери максимально возможной производимой работы на каждой стадии). Все значение этой информации становится очевидным, если принять во внимание, что часто отдельные элементы цикла осуществляются как различные самостоятельные процессы, происходящие в территориально разобщенных звеньях установки. Задача о распределении потерь работы является предметом термодинамического анализа. Применяются различные методы ее решения. Ознакомимся с наиболее рациональным из них — эксергетическим методом. Не вникая в подробности, рассмотрим центральную идею этого метода и основные его понятия.

**Эксергетический метод.** Понятие *эксергии* совсем недавно введено (в 1956 г. З. Рантом) в термодинамику в качестве универсальной меры работоспособности энергетического ресурса. По сути дела эксергия представляет собой ту максимальную работу, которая в принципе может быть получена при использовании ресурса в заданных условиях, определяющих состояние окружающей среды, конкретно — при фиксированных значениях потенциалов, существенных для процесса производства работы. Ограничимся рассмотрением эксергетического метода исследования в применении к процессу производства работы посредством термодинамических взаимодействий, и соответственно известными по условию будем считать температуру  $T_0$  и давление  $p_0$  окружающей среды. Следовательно, любой энергетический ресурс представляется суммой двух слагаемых: первое выделяет ту его часть, которая соот-



ветствует максимально возможной получаемой работе, второе является принципиально непреобразуемой его частью. Таким образом, понятие эксергии привносит в энергетический анализ нечто совершенно новое — идею качественной оценки энергии. Эта идея отнюдь не становится источником внутренних противоречий, обусловленных тем, что само понятие энергии является по своему существу количественным, что в глубоком его смысле — это единственная именно количественная мера, общая для всех сколь угодно качественно различных взаимодействий. Эксертетические представления дополняют понятие энергии новым аспектом, которым оно не только не искажается, а в известной мере обогащается. С целью придать рассмотрению возможно большую конкретность обсудим понятие эксергии теплоты.

**Эксергия теплоты.** Задача, исследование которой приводит к формированию понятия эксергии теплоты, ставится следующим образом. От теплового источника постоянной температуры  $T$  отводится количество теплоты  $Q$ , которая и является в рассматриваемом случае энергетическим ресурсом. Требуется определить, какую максимальную работу возможно получить, располагая этим ресурсом, если нижней температурной границей процесса преобразования теплоты в работу является температура окружающей среды  $T_0$ .

Решение этой задачи нам хорошо известно — наибольшая физически возможная работа получается, когда преобразующая система совершает обратимый цикл Карно и представляется в виде

$$L_{\max} = Q(1 - T_0/T).$$

Но по определению понятия эксергии  $L_{\max} = E$  (символ  $E$  принимается нами для обозначения эксергии). Следовательно, для эксергии теплоты  $E_Q$  имеем

$$E_Q = Q(1 - T_0/T). \quad (6.11)$$

Как видим, эксергия заданного количества теплоты изменяется в функции двух температур, которыми устанавливаются границы интервала изменения температуры в ходе процесса. В относительном представлении

$$\frac{E_Q}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T} = \tau$$

правая часть уравнения является безразмерной функцией только этих двух крайних температур процесса  $\tau(T, T_0)$ .

Функция  $\tau$ , которую иногда называют *эксертетической температурной функцией*, очевидно, тождественно равна КПД цикла Карно, совершающегося в том же интервале температур, но имеет другой смысло-

вой оттенок: она непосредственно представляет собой ту долю количества теплоты, которая потенциально полностью превращается в работу (поэтому ее называют также *коэффициентом работоспособности теплоты*). Разумеется, вся информация о количественных свойствах КПД цикла Карно, который мы располагаем, остается в силе применительно к функции  $\tau$ , и, следовательно, нет надобности заниматься здесь анализом ее поведения в зависимости от изменения аргументов  $T$  и  $T_0$ . Подчеркнем только, что при  $T = T_0$  функция  $\tau$  обращается в нуль. Этот результат имеет простой и совершенно ясный смысл. Любое количество теплоты, получаемой при температуре, равной температуре окружающей среды (как наименьшей располагаемой температуре), в качестве источника работы не представляет никакой ценности, так как возможность получить при его использовании какую-нибудь работу полностью исключена.

Таким образом, эксергия теплоты представляет собой количественный критерий ее качества как источника производства работы. Полная характеристика теплоты, рассматриваемой как энергетический ресурс, может быть дана посредством определения двух величин — количества теплоты  $Q$  и эксертетической температурной функции  $\tau$ . Располагая значениями  $Q$  и  $\tau$ , мы сразу находим используемую часть ресурса, эксергию  $E_Q = \tau Q$  и бесполезно теряемую часть — количество теплоты (обозначим его  $Q_0$ ), отдаваемой в окружающую среду,  $Q_0 = (1 - \tau)Q$ . В рамках обычных энергетических оценок — это два совершенно однородных слагаемых, в сумме образующих полное количество располагаемой теплоты. В эксертетическом аспекте разбиение полного количества теплоты на две составляющие — операция, имеющая глубокий смысл, ибо составляющие эти существенно различны по своим свойствам: эксергия  $E_Q$  есть количество теплоты, полностью преобразуемой (по крайней мере, потенциально) в работу; количество теплоты  $Q_0$  вообще не может быть использовано для получения работы.

Если, например,  $\tau = 0,5$  ( $T = 2T_0$ ), то  $E_Q = 0,5Q$  и  $Q_0 = 0,5Q$ . Следствие этого результата сводится к равенству  $E_Q = Q_0$ . Но информация, содержащаяся в нем, заключается в абсолютно достоверном прогнозе, что в данных условиях для производства работы может быть использовано не более половины располагаемого энергетического ресурса ( $L_{\max} \leq 0,5Q$ ). Особенно отчетливо различие между энергетическими и эксертетическими оценками проявляется при рассмотрении процесса прямого неравновесного теплообмена, при котором работа вообще не производится, и, следовательно (если пренебречь весьма незначительными потерями из-за растечки теплоты), количество теплоты остается неизменным. Рассмотрим этот вопрос, представляющий определенный технический интерес, несколько подробнее.

**Эксертетический анализ прямого теплообмена.** Эксертетические соотношения, характеризующие процесс теплообмена, находятся очень просто. Обозначая величины, относящиеся к термическим условиям бо-

лее нагретого тела, индексом 1 и более холодного — индексом 2, имеем

$$\tau_1 = 1 - \frac{T_0}{T_1}; \quad \tau_2 = 1 - \frac{T_0}{T_2}; \quad \tau_1 - \tau_2 = \Delta\tau = T_0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \text{или}$$

$$\Delta\tau = T_0 \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$

Вводя  $\Delta T = T_1 - T_2$ , перепишем последнее уравнение в виде

$$\Delta\tau = \frac{T_0}{T_1} \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}, \quad \text{или} \quad \Delta\tau = (1 - \tau_1) \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}.$$

Таким образом, для потерянной эксергии теплоты будем иметь

$$\Delta E_Q = Q \Delta\tau = Q(1 - \tau_1) \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}$$

и в относительной форме (по отношению к начальной эксергии  $E_{Q1}$ )

$$\frac{\Delta E_Q}{E_{Q1}} = \frac{Q \Delta\tau}{Q \tau_1} = \frac{1 - \tau_1}{\tau_1} \frac{\Delta T}{T_1 - \Delta T}.$$

Легко видеть, что потеря эксергии теплоты, как абсолютная, так и относительная, построена в виде произведения двух сомножителей, из которых первый —  $Q(1 - \tau_1)$  в одном случае и  $(1 - \tau_1)/\tau_1$  в другом — определен начальными параметрами процесса и совершенно не зависит от условий теплообмена, второй же при заданной начальной температуре является функцией только температурного напора и возрастает быстрее, чем  $\Delta T$  в первой степени. Для того чтобы правильно оценить рассматриваемую ситуацию, надо вспомнить, что при прочих равных условиях тепловой поток (количество переданной теплоты, отнесенное к единице времени) изменяется пропорционально первой степени температурного напора. Поэтому в теплообменных системах с целью уменьшения размеров передающей теплоту поверхности (со всеми вытекающими отсюда следствиями в отношении габаритных размеров установки и массы затрачиваемого металла) стремятся проводить процесс, при возможно более высоких значениях температурного напора. Из этого явствует, что в системе эксергетических представлений процесс теплообмена надо рассматривать как потенциальный источник больших потерь (в то время как согласно энергетической оценке это именно такой процесс, который практически вообще не связан с потерями). Так, для парового котла при температуре газов (продуктов сгорания)  $T_1 = 1300$  К и температуре пара  $T_2 = 700$  К, полагая  $T_0 = 300$  К, имеем  $\tau_1 = 0,77$ ,  $\tau_2 = 0,57$ , и для относительной потери эксергии теплоты получаем значение, равное 0,26. Обратим внимание на следующее обстоятельство. Если начальное значение эксергетической температурной функции  $\tau_1$  весьма мало, то потеря эксергии теплоты (абсолютная) очень незначительна (совершенно независимо от значения относительной потери). Например, для условий теплообмена в конденсационной установке вакуумной па-

ровой турбины характерны следующие температуры:  $T_1 = 306$  К,  $T_2 = T_0 = 293$  К (следовательно,  $\tau_2 = 0$ ,  $\Delta\tau/\tau_1 = 1$  — эксергия теряется полностью). Имеем  $\tau_1 = 1 - 293/306 = 0,04$  и соответственно  $\Delta E_Q = 0,04Q$  — потеря эксергии теплоты весьма незначительна.

Обсуждение понятия эксергии теплоты несомненно было полезным, так как нам представилась возможность в относительно конкретной форме ознакомиться с сущностью эксергетического метода анализа процесса превращения теплоты в работу и получить известное представление о тех преимуществах, которые создаются благодаря его применению. Однако само понятие эксергии теплоты в определенном отношении ограничено — оно очевидным образом основано на идее применения кругового процесса как средства преобразования теплоты в работу. Поэтому объектом анализа является только сам энергетический ресурс, а преобразующая система остается вне поля зрения — изучается влияние свойств (конкретно температур) этого ресурса (иначе говоря, источника теплоты) вне зависимости от особенностей поведения системы в ходе процесса. Параметры рабочего вещества вообще не вводятся в рассмотрение. Когда понятие эксергии теплоты используется как оружие исследования такого рода его «ограниченность», разумеется, не является недостатком, напротив, это большое достоинство, благодаря которому сразу же выделяется главный источник принципиально неустранимых потерь получаемой работы. Но при изучении эксергетического метода необходимо выйти за пределы, соответствующие этому понятию, и рассмотреть другие понятия, непосредственно связанные с анализом влияния особенностей изменения состояния преобразующей системы (рабочего вещества).

**Эксергия закрытой системы.** Рассмотрим в первую очередь понятие эксергии применительно к закрытой термодинамической системе, т. е. эксергии рабочего вещества, помещенного в некоторый объем, который ограничен диатермической деформируемой оболочкой, непроницаемой для вещества (но, как сказано, пропускающей термические и деформационные воздействия). В этом случае эксергия определяется как максимальная физически возможная работа, производимая при однократном переходе системы из начального состояния, определяемого значениями потенциалов  $T$  и  $p$ , в конечное, равновесное по отношению к окружающей среде (и характеризуемое значениями потенциалов  $p_0$ ,  $T_0$ ), за вычетом работы, совершаемой против сил давления окружающей среды. Эта часть получаемой работы, очевидно, не может быть включена в полезный эффект, утилизируемый для тех или иных целей; остальная часть работы, поддающаяся произвольному использованию, называется обычно *полезной*, иногда *технической работой*. Определение максимальной работы не представляет никаких трудностей — задача решается по уже знакомой нам схеме.

Рабочее тело и окружающая среда объединяются в термически изолированную систему, для которой составляется соотношение, характе-

ризующее изменение энтропии, обусловленное рассматриваемым изменением состояния тела. Если обозначить количество теплоты, получаемой рабочим телом от окружающей среды,  $Q$ , то это соотношение представится в виде неравенства

$$S_0 - S - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \text{ или уравнения } S_0 - S - \frac{Q}{T_0} - \Delta S_{ir} = 0.$$

Это уравнение легко преобразовать таким образом, чтобы в его состав вошла работа, отдаваемая рабочим телом вовне. Для этого привлечем уравнение, которым изменение внутренней энергии рабочего тела при переходе из начального состояния в конечное выражается через полученное количество теплоты и произведенную работу:

$$U_0 - U = Q - L, \text{ или } Q = L + U_0 - U.$$

Подставим это значение  $Q$  в предыдущее уравнение и решим его относительно работы  $L$ :

$$L = (U - U_0) - T_0(S - S_0) - T_0\Delta S_{ir}.$$

Максимальная работа получится из этого уравнения, если принять, что процесс совершается обратимо. Положив  $\Delta S_{ir} = 0$ , приходим к уравнению

$$L_{\max} = (U - U_0) - T_0(S - S_0),$$

которое можно представить также в виде

$$L_{\max} = (U - T_0S) - (U_0 - T_0S_0).$$

Теперь для определения эксергии рабочего тела (обозначим ее  $E_v$ , отмечая посредством индекса, что рассматривается изменение состояния тела в замкнутом объеме) остается исключить из полной максимальной работы ту ее часть, которая совершается против силы внешнего давления и равна  $p_0(V_0 - V)$ . Таким образом, окончательно имеем

$$E_v = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) = (U - T_0S) - (U_0 - T_0S) + p_0(V - V_0). \quad (6.12)$$

Как видим, эксергия рабочего тела при заданных условиях в окружающей среде однозначно определяется параметрами начального состояния.

Очень важное значение для анализа работы тепловых и холодильных установок имеет понятие *эксергии потока*, т. е. эксергия рабочего тела применительно к процессу производства работы при перемещении его сквозь проточное устройство, или короче — в условиях работы потока. Мы не в состоянии рассмотреть относящиеся сюда соображения с должной полнотой и строгостью, так как не занимались изучением основ термодинамики потока. Поэтому ограничимся основными общими замечаниями. Уже было отмечено (см. § 3.2), что мерой работы потока в условиях равновесного адиабатического процесса является

изменение энтальпии (а не внутренней энергии), и позднее при обсуждении теории дроссель-эффекта (см. § 5.5) было установлено, что замещение внутренней энергии энтальпией обусловлено необходимостью учета двух эффектов, неотделимых от любых процессов, происходящих в условиях потока: работы внешних сил над системой при вводе в нее рабочего тела и работы против внешних сил при его выводе. Однако обратимый адиабатический процесс переводит рабочее тело из начального состояния  $T, p$  в состояние, характеризующееся температурой  $T_0$  и энтропией  $S$ , но давление при этом вовсе не получит значения  $p_0$ . Поэтому для перевода рабочего вещества в конечное состояние  $(T_0, p_0)$  необходимо дополнительно осуществить изотермический процесс, при котором рабочему телу будет передано от окружающей среды количество теплоты  $Q = T_0(S_0 - S)$ . Соответственно уравнение для изменения энтальпии принимает вид  $\Delta I = Q - L$ , откуда для работы получается

$$L = (I - I_0) - T_0(S - S_0).$$

Эта работа является максимальной физически возможной, так как процесс обратим, и вместе с тем она может быть полностью использована, ибо работа против внешнего давления уже учтена. Таким образом, для эксергии потока получаем

$$E = (I - I_0) - T_0(S - S_0) = (I - T_0S) - (I_0 - T_0S_0). \quad (6.13)$$

Эксергия потока при заданных условиях в окружающей среде определена как функция начального состояния. Эта функция представляет собой очень эффективное средство обнаружения потерь работы, обусловленных несовершенством реального процесса, причем в самом ходе исследования выясняется локализация их по элементам процесса (по узлам установки). Покажем это на примере некоторого элемента, выделенного двумя сечениями, — условимся отмечать их индексами 1 и 2.

Эксергии потока, соответствующие этим сечениям, представляются в виде

$$E_1 = (I_1 - T_0S_1) - (I_0 - T_0S_0) \text{ и } E_2 = (I_2 - T_0S_2) - (I_0 - T_0S_0).$$

Разность значений эксергии на входе в элемент и на выходе из него, очевидно, определяет наибольшую физически осуществимую внутри рассматриваемого элемента полезную работу. Следовательно,

$$L_{\max} = E_1 - E_2 = (I_1 - I_2) - T_0(S_1 - S_2).$$

Работа, получаемая в реальных условиях, может отличаться от максимальной работы только на величину суммарной потери, для которой примем обозначение  $\Delta L (= L_{\max} - L)$ . Таким образом, суммарная потеря работы, обусловленная необратимостью тех или иных эффектов, локализованных в пределах исследуемого элемента, определяется как

$$\Delta L = (I_1 - I_2) - T_0(S_1 - S_2) - L. \quad (6.14)$$

Заметим, что величина  $\Delta L$  охватывает проявление эффектов различной природы: прямую диссипацию энергии, возрастание энтропии при неравновесном теплообмене, утечки теплоты. Очень существенно, что для определения значений величин, входящих в правую часть уравнения, нет необходимости проводить измерения внутри элемента (узла) установки. Отношение полученной (полезной) работы к перепаду эксергии на протяжении соответствующего элемента, называемое эксергетическим КПД элемента

$$\eta_{ex} = L / (E_1 - E_2),$$

является рациональной количественной мерой уровня совершенства процесса и дает правильное представление об удельном весе потерь  $\Delta L$ , подлежащих устранению.

**Заключение.** Резюмируем кратко сказанное об эксергетическом методе. Основной идеей этого метода является выделение в качестве объекта исследования той части располагаемой для производства работы энергии, которая в принципе согласно основным законам термодинамики может быть полностью превращена в работу. Именно эта часть — эксергия — тот идеальный предел, сопоставление с которым определяет степень совершенства реального процесса. Соотношение между эксергией и полным количеством располагаемой энергии характеризует не свойства процесса преобразования этой энергии в работу, а собственные ее свойства как источника работы в данных условиях (это относится в равной мере и к энергии, подводимой извне в форме теплоты, и к внутренней энергии рабочего тела). Благодаря такой постановке задачи анализа внимание с самого начала оказывается полностью сосредоточенным на потерях работы, поддающихся, по крайней мере потенциально, устранению посредством технических мер воздействия на процесс.

## Глава седьмая

### РАВНОВЕСИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ. ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

#### 7.1. ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОСТИ ЭНТРОПИИ

**Процессы в изолированной системе.** Уже в самом начале обсуждения тех исходных опытных фактов и представлений, которые образовали первый, наиболее глубокий

пласт основания термодинамики, мы особо отметили стремление к состоянию полного покоя, т. е. к состоянию полной неизменяемости во времени всех (макроскопических) свойств, как главную совершенно общую тенденцию поведения физической системы, огражденной от влияния внешнего мира. Иными словами, если изменения, совершающиеся в системе, обусловлены исключительно внутренними причинами и следовательно, собственные свойства системы проявляются через эти изменения в чистом неискаженном виде, то развитие процесса всегда направлено в сторону его прекращения. Всякой физической системе независимо от ее индивидуальных особенностей органически, по самой ее природе, свойственно стремление к затуханию любых изменений.

Дальнейшее углубление рассматриваемых соображений приводит к концепции состояния покоя изолированной системы как состояния равновесия. Эта очень содержательная и плодотворная концепция связана с применением к изолированной системе понятия взаимодействия — одного из наиболее фундаментальных понятий термодинамики, которое создает основу для придания количественного содержания анализу вопроса о поведении системы. (Напомним, что изменение, возникающее в системе, дотоле пребывавшей в состоянии покоя, рассматривается как результат взаимодействия системы и элемента окружающей среды, различающихся значениями потенциала взаимодействия. Если значения потенциалов системы и окружающей среды одинаковы, то взаимодействие является строго равновесным и изменения не возникают, система не выводится из состояния покоя.) Распространение этого динамического аспекта проблемы поведения системы на случай изолированной системы, в которой совершается процесс перехода в состояние покоя, становится возможным, если представить ее как совокупность подсистем столь малого размера, что разности значений потенциала в пределах каждой из них допустимо считать пренебрежимо малыми в сравнении с разностями, характерными для системы в целом.

Таким образом, для любого момента объектом процесса рассмотрения становится множество отдельных подсистем, каждой из которых соответствует свое определенное значение потенциала, отличное от значений потенциалов других, смежных и взаимодействующих с ней подсистем. Эта физическая картина процесса дает основание утверждать, что он поддерживается неравновесным взаимодейст-

вием между подсистемами, и соответственно определить то, что немного раньше мы называли «внутренними причинами» (которыми обусловлены изменения, происходящие в изолированной системе), как неравновесность ее состояния. Направление процесса строго определено — он переводит систему в состояние покоя, и соответственно происходит уменьшение действующих разностей потенциала, вплоть до полного их исчезновения.

Резюмируя сказанное, констатируем, что процесс, совершающийся в изолированной системе, есть переход от состояния, характеризующегося неоднородным полем потенциала, к конечному состоянию, которому соответствует одно, неизменное по всему объему системы значение потенциала. По отношению к изолированной системе именно однородность поля потенциала является основанием для строгого определения состояния как равновесного. Обсуждаемая нами универсальная тенденция в поведении изолированных систем получает смысл свидетельства их неуклонного стремления к состоянию равновесия. Любое изменение состояния, происходящее в изолированной системе, априори определяется как процесс ее приближения к состоянию равновесия.

Полученный результат, несомненно содержательный и интересный, допускает существенное усиление — ему можно придать смысл количественного критерия, определяющего закономерности поведения изолированной системы, включая условия, которым должно удовлетворять состояние равновесия. Все предшествующие рассуждения проникнуты мыслью об односторонней направленности любых изменений, происходящих в изолированной системе. Идея односторонней направленности находит отражение в самом выборе словесной формы определения основной тенденции поведения изолированной системы: «стремление к состоянию равновесия». Эта тенденция всегда реализуется в виде процесса последовательного вырождения всех неоднородностей, присущих полям потенциалов. Сказанное является совершенно очевидным и неоспоримым свидетельством необратимости всех возможных изменений состояния изолированной системы. Отсюда как необходимое следствие возникает исключительно важный вывод: физически реализуемы только такие изменения состояния изолированной системы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

Таким образом, для изолированной системы существуют только две возможности: либо она находится в со-

стоянии равновесия, для которого характерно отсутствие каких бы то ни было изменений, в этих условиях энтропия сохраняет постоянное значение ( $dS=0$ ;  $S=\text{const}$ ), либо совершается неравновесный процесс, в таком случае энтропия системы возрастает ( $dS>0$ ). Эта альтернатива дает ключ к решению интересующей нас задачи. Необходимой предпосылкой осуществимости изменения состояния изолированной системы является возможность возрастания ее энтропии. Если возрастание энтропии становится невозможным, то это означает, что полностью исключается и возможность каких-либо изменений ее состояния. Этой органической связи между эволюцией изолированной системы и возрастанием ее энтропии соответствует следующее представление о процессе, приводящем ее к состоянию равновесия. В ходе процесса энтропия системы непрерывно увеличивается, и так продолжается до тех пор, пока не достигаются условия, в которых энтропия получает максимально возможное (в данной физической ситуации) значение. Дальнейшее возрастание энтропии не осуществимо. Процесс прекращается. Состояние системы, определяемое этими условиями, не может претерпеть изменения и, следовательно, устойчиво сохраняется. Очевидно, оно представляет собой состояние равновесия.

**Условия равновесия изолированной системы.** Итак, самым общим образом можно утверждать, что состоянием равновесия изолированной системы является то состояние, в котором ее энтропия достигает наибольшего физически возможного значения. Количественным критерием равновесия изолированной системы служит максимальность ее энтропии. Формулируем этот результат как *принцип максимальной энтропии* изолированной системы. Если обозначить через  $S_0$  энтропию изолированной системы в состоянии равновесия и через  $S$  — ее энтропию в любом другом возможном состоянии и, кроме того, ввести обозначение  $\Delta S = S - S_0$ , то неравенство  $\Delta S < 0$  с должной полнотой определит содержание принципа максимальной энтропии.

Более детальные представления об условиях, которым должно удовлетворять состояние равновесия изолированной системы, можно получить на основе анализа соотношений для *вариаций* энтропии. Напомним, что понятия вариации физической величины и ее дифференциала следует должным образом различать. Понятие дифференциала связано с представлением о реальном бесконечно малом изменении состояния системы, которое она претерпевает в ходе некоторого процесса, совершающегося в действитель-



ности. Так, дифференциал энтропии  $dS$  есть изменение этой величины, соответствующее данному конкретному элементарному процессу. Существенно, что определение дифференциала возможно только при том условии, если оба состояния — начальное и конечное — являются равновесными. В противоположность этому вариация определяется как величина, относящаяся к любому мыслимому бесконечно малому изменению состояния системы и, следовательно, не связанная с действительными изменениями, которые возникают в условиях исследуемого процесса. Как выяснится позднее, вариация может быть подчинена требованиям, ограничивающим круг ее возможных значений. Но эти требования отражают особенности физической обстановки, в которой совершается процесс, и определяются самой постановкой задачи безотносительно к свойствам процесса. Так, в нашем случае процесса установления состояния равновесия в действительности происходит непрерывное возрастание энтропии ( $dS > 0$ ). Это, однако, вовсе не исключает возможности рассмотрения отрицательной вариации ( $\delta S < 0$ ), которая, очевидно, уводит систему от состояния равновесия. Вариация может перевести систему из одного неравновесного состояния в другое, бесконечно близкое, также неравновесное. Отметим, что в условиях неравновесного состояния значение энтропии для системы в целом определится как сумма энтропий всего множества малых подсистем (в пределах которых изменения потенциалов пренебрежимо малы и, следовательно, имеет место *локальное равновесие*).

Возвращаясь к рассмотрению условий, которым должно удовлетворять состояние устойчивого равновесия изолированной системы (условий максимальной энтропии), основное неравенство для разности значений энтропии

$$S - S_0 = \Delta S < 0 \quad (7.1)$$

дополняем соотношениями для ее вариаций

$$\delta S = 0, \delta^2 S < 0, \quad (7.1')$$

где  $\delta S$  и  $\delta^2 S$  — вариации энтропии (первая и вторая соответственно).

Первое из уравнений (7.1') определяет состояние как экстремальное, но род экстремума остается неизвестным. Между тем, как следует из предшествующих рассуждений, устойчивым является только то состояние, в котором энтропия достигает наибольшего возможного значения. Следовательно, устойчивость состояния гарантируется

лишь при том условии, что реализуется именно максимум энтропии. Выполнение этого условия обеспечивается вторым уравнением (7.1'), которым вторая вариация энтропии определяется как величина отрицательная. Положительная вторая вариация энтропии соответствовала бы состоянию, в котором энтропия получает наименьшее возможное значение. Это состояние является неустойчивым. Под влиянием внутренних возмущений, свойственных любой реальной системе (об этом подробнее см. дальше), она неизбежно будет выведена из состояния равновесия, и сложится физическая обстановка (неравновесное состояние системы в условиях, когда возрастание энтропии возможно), в которой неминуемо возникнет неравновесный процесс, связанный с возрастанием энтропии. Процесс, начавшись, будет продолжаться до тех пор, пока система не достигнет состояния максимальной энтропии.

Из сказанного следует, что обращение первой вариации энтропии в нуль есть общее условие равновесия системы, причем обе формы равновесия — равновесие устойчивое и неустойчивое — в одинаковой мере возможны. Действительная ситуация доопределяется посредством задания знака второй вариации энтропии: отрицательной второй вариации соответствует устойчивое равновесие, положительной — неустойчивое. Таким образом, требования, выраженные уравнением (7.1') в целом, гарантируют устойчивое равновесие системы.

Строго говоря, условия (7.1') определены нашими рассуждениями как достаточные: вопрос, являются ли они необходимыми, остается открытым, так как не доказано, что равновесие невозможно в состоянии, которому отвечает не максимальное значение энтропии. Вопрос этот имеет принципиальное значение и заслуживает внимательного рассмотрения. Несложное рассуждение вносит в него полную ясность. В любом другом состоянии энтропия может возрасти и процесс может продолжаться, а это означает, что он будет продолжаться. Применительно к нестатическим, необратимым процессам, связанным с возрастанием энтропии, не подлежит сомнению, что потенциальная возможность осуществления процесса всегда реализуется. Необходимо, впрочем, заметить, что эта весьма общая тенденция, вообще говоря, очень надежно определяющая поведение системы, в некоторых случаях не проявляется. Характерным в этом смысле примером являются такие химические реакции, которые идут только в присутствии катализаторов (хотя при внесении катализатора термоди-

намические условия ни в какой мере не изменяются). В этом отклонении от нормы надо видеть проявление тормозящего действия некоторых непосредственно не обнаруживаемых связей. Равновесие, наступающее в отсутствие такого рода скрытых связей, иногда характеризуется как «незаторможенное термодинамическое равновесие».

Виды равновесия, соответствующие условию  $\delta S = 0$  при  $\delta^2 S \neq 0$ . Отметим следующее обстоятельство. Принцип максимума энтропии вполне совместим с возможностью существования нескольких дискретных максимумов. Каждому из этих максимумов отвечает состояние, в котором система может существовать длительное время, и, следовательно, все такие состояния являются в определенной мере устойчивыми. Только одно из них — состояние абсолютного максимума энтропии — отличается наибольшим физически возможным значением энтропии, т. е. строго удовлетворяет количественному критерию устойчивого равновесия. Для него в полном объеме справедливы оба уравнения, выражающие требования, которые должны выполняться в состоянии устойчивого равновесия: уравнение (7.1), определяющее особенности ситуации, имеющей место во всем интервале изменения энтропии, и уравнение (7.1'), характеризующее условия в окрестности состояния равновесия. Остальные состояния (состояния относительного максимума энтропии) отличаются той важной спецификой, что они удовлетворяют уравнению (7.1'), но не удовлетворяют (7.1), если только не сделана специальная оговорка относительно ограниченности интервала изменения состояния, которому соответствует разность значений энтропии. Эта своеобразная двойственность свойств системы в состояниях относительного максимума энтропии имеет простой и ясный физический смысл. Очевидно, состояния такого рода устойчивы по отношению к слабым изменениям физических условий, но теряют устойчивость при достаточно сильных изменениях. Малые отклонения от состояния равновесия не выводят систему за пределы зоны убывания энтропии, и она вынужденным образом возвращается в исходное состояние. Под влиянием значительных отклонений система выходит из этой зоны в область возрастания энтропии, вследствие чего становится неизбежным ее смещение в сторону другого максимума.

Изменения, возникающие в условиях равновесия, как уже было отмечено при обсуждении вопроса о поведении системы в условиях экстремума энтропии, обусловлены внутренними возмущениями, которые относятся к катего-

рии слабых воздействий (так как они представляют собой флуктуационные эффекты молекулярной природы). Такие возмущения могут служить причиной нарушения неустойчивого равновесия при минимуме энтропии, но они не способны вывести систему из состояния равновесия, соответствующего относительному максимуму энтропии. Для этого необходимы существенно более сильные воздействия, исходящие извне.

Таким образом, при более подробном рассмотрении выясняется, что следует различать три вида состояний равновесия, соответствующих условию  $\delta S = 0$ . Абсолютному максимуму энтропии отвечает состояние устойчивого равновесия (или *стабильное состояние*). Отличительная особенность этого состояния заключается в том, что оно не может быть нарушено никакими возмущениями (т. е. ограниченными во времени воздействиями); как только действие возмущений прекращается, система с необходимостью возвращается в исходное состояние. При относительном максимуме энтропии устанавливается состояние относительно устойчивого равновесия (или *метастабильное состояние*), из которого система может быть выведена только достаточно сильными воздействиями, после чего совершается ее переход в состояние другого максимума энтропии (и в конечном счете — абсолютного максимума). В условиях минимума энтропии имеет место состояние неустойчивого равновесия (*лабильное состояние*), из которого система выводится даже весьма слабыми возмущениями. При самом незначительном отклонении от состояния неустойчивого равновесия система, не возвращаясь в исходное состояние, переходит в состояние максимума энтропии.

## 7.2. ПРИНЦИП МИНИМАЛЬНОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Условия равновесия неизолированных систем. Итак, для случая изолированной системы мы рассмотрели процесс приближения к состоянию равновесия и установили количественный критерий равновесия. Обсудим теперь эту задачу применительно к неизолированной системе. Для того чтобы суть дела выяснилась с наибольшей возможной отчетливостью, ограничимся исследованием простейших условий, соответствующих термодинамической системе.

Предварительно обратим внимание на следующее обстоятельство, имеющее важное значение. Мы переходим к

изучению процесса установления равновесия в системе, взаимодействующей одновременно с окружающей средой. Очевидно, по самой постановке задачи взаимодействие предполагается равновесным, в противном случае задача вообще лишена смысла. Это ограничение должно быть предпослано всему последующему анализу. Рассмотрим теперь последовательно различные варианты условий взаимодействия системы с окружающей средой в ходе процесса установления состояния равновесия.

**Формы сопряжения.** Сопряжение по координатам. Неизменяемость обеих координат:  $dS=0$ ,  $dV=0$ .

В течение всего необратимого процесса перехода системы в состояние равновесия совершается генерация энтропии. Поэтому требование неизменяемости энтропии может быть удовлетворено только при том условии, если отводится соответствующее количество теплоты. Следовательно, термическое взаимодействие необходимо. Но это единственное взаимодействие, которое может иметь место, так как требование неизменяемости объема исключает возможность деформационной работы. Объединим в одно целое систему и термические источники (отрицательные) окружающей среды (коротко — систему и ее окружение). Полученная расширенная система, очевидно, является изолированной, и, значит, должно быть  $dU+dU'=0$  (штрихом вверху здесь и далее отмечены величины, относящиеся к окружению).

Для энтропии этой системы  $dS+dS' \geq 0$ . Здесь знак равенства относится к состоянию равновесия.

По условию задачи  $dS=0$ . Следовательно,  $dS' \geq 0$ . Но это означает, что в окружение поступает количество теплоты  $dQ'=T'dS'$ . (Заметим, что неравномерность ограничена пределами основной системы и величина  $T'$  имеет обычный простой смысл.)

Теплообмен является единственной формой взаимодействия между обеими частями расширенной системы. Поэтому должно происходить возрастание внутренней энергии окружения согласно уравнению  $dU'=T'dS'$ .

Но в таком случае, как следует из первого уравнения, для внутренней энергии основной системы должно выполняться условие  $dU=-T'dS'$  и, следовательно,  $dU \leq 0$ .

Смысл этого результата ясен: переход системы к состоянию равновесия в рассматриваемых условиях сопряжения с окружающей средой связан с непрерывным убыванием ее внутренней энергии и, следовательно, вынужденным образом прекращается, когда наступает состояние,

которому соответствует наименьшее физически возможное ее значение. Таким образом, количественный критерий равновесия в этих условиях (изохорно-изоэнтروпийного сопряжения) формулируется как минимум внутренней энергии (изохорно-изоэнтروпийного потенциала). Система соотношений, определяющих требования, которые должны удовлетворяться в состоянии равновесия, — аналог системы (7.1) и (7.1') — представится в виде

$$U-U_*=\Delta U>0; \quad (7.2)$$

$$\delta U=0; \delta^2 U>0. \quad (7.2')$$

**Смешанные сопряжения.** а) Неизменяемость термического потенциала и деформационной координаты:  $dT=0$ ,  $dV=0$ .

Предполагается, что система находится в термостате при постоянной температуре. Иначе говоря, принимается, что система, в которой совершается необратимый переход к состоянию равновесия, находится в термическом взаимодействии с источником постоянной температуры, благодаря чему в ней поддерживается температура, равная температуре источника. (Очевидно, при такой постановке задачи это единственное внешнее взаимодействие молчаливо определяется как полностью равновесное.) Оба случая (предыдущий и рассматриваемый) обладают характерной общей чертой — процесс перехода к состоянию равновесия совершается в них в условиях теплообмена с окружающей средой, но без обмена работой. Поэтому, объединяя, как и ранее, систему и ее окружение в единую расширенную систему, мы можем воспользоваться теми же уравнениями, связывающими между собой изменения внутренней энергии и энтропии обеих составных частей этой системы:  $dU+dU'=0$ ;  $dS+dS'>0$ .

Условие постоянства энтропии ( $dS=0$ ) основной системы в новых условиях отпадает. Но зато по условию задачи фиксирована температура, общая для обеих частей системы ( $T'=T$ ), и это создает возможность сразу написать уравнение, которым определяется изменение внутренней энергии окружения:

$$dU'=T dS'.$$

Здесь на основании двух предыдущих уравнений легко перейти от переменных, относящихся к окружающей среде ( $U'$ ,  $S'$ ), к переменным основной системы ( $U$ ,  $S$ ). Получаем  $-dU \geq -T dS$ , или  $dU-T dS \leq 0$ .

Имея в виду неизменяемость температуры ( $dT=0$ ),

преобразуем выражение для элементарного количества теплоты к виду полного дифференциала:

$$T dS = d(TS).$$

Теперь полученное соотношение принимает форму

$$d(U - TS) = dF \leq 0,$$

где, как всегда,  $F$  — свободная энергия. Итак, в рассматриваемых условиях свободная энергия является той функцией, убывание которой является необходимым условием приближения системы к состоянию равновесия, и, следовательно, для нее справедливо все то, что ранее говорилось относительно внутренней энергии. Таким образом, в условиях изохорно-изотермического сопряжения системы с окружающей средой действует принцип минимума изохорно-изотермического потенциала.

Соотношения, характеризующие состояние равновесия, представятся в виде

$$F - F_* = \Delta F > 0; \quad (7.3)$$

$$\delta F = 0, \delta^2 F > 0. \quad (7.3')$$

б) Неизменяемость термической координаты и деформационного потенциала:  $dS = 0; dp = 0$ .

Этот случай отличается от первого тем, что помимо теплообмена между системой и окружающей средой имеет место также деформационное взаимодействие. Поэтому уравнение для изменения внутренней энергии окружения ( $dU' = T' dS'$ ) должно быть дополнено в правой части слагаемым, которым определяется работа, совершаемая основной системой против сил окружающей среды. Поэтому, имея в виду очевидное соотношение  $dV + dV' = 0$ , представляем изменение внутренней энергии окружающей среды в виде  $dU' = T' dS' + p dV$ , где  $p$  — некоторое фиксированное согласно постановке задачи давление. При этом в отношении деформационного взаимодействия должны быть приняты во внимание все уточнения, сделанные ранее применительно к термическому взаимодействию (в том числе его равновесный характер). Для внутренней энергии основной системы соответственно получаем  $dU = -T' dS' - p dV$ , или  $dU + p dV = -T' dS'$ .

Произведение  $T' dS'$  в правой части уравнения должно рассматриваться как величина существенно положительная, которая только в пределе, с переходом системы в состояние равновесия, обращается в нуль. Поэтому должно быть  $dU + p dV \leq 0$ .

Теперь, используя условие постоянства давления, представим выражение для элементарной работы в виде полного дифференциала и окончательно имеем

$$d(U + pV) = dI \leq 0,$$

где  $I$  — энтальпия. Таким образом, в этом случае состояние равновесия системы соответствует минимуму энтальпии. Изобарно-изоэнтропийный процесс установления равновесия характеризуется принципом минимума изобарно-изоэнтропийного потенциала. Условия равновесия запишутся в виде

$$I - I_* = \Delta I > 0; \quad (7.4)$$

$$\delta I = 0, \delta^2 I > 0. \quad (7.4')$$

Сопряжение по потенциалам. Неизменяемость обоих потенциалов:  $dT = 0; dp = 0$ .

Соотношения, характеризующие этот случай (изобарно-изотермическое сопряжение системы с окружающей средой), могут быть получены из уравнений для изохорно-изотермического сопряжения на основе той же схемы вывода, которая была применена при переходе от изохорно-изоэнтропийного процесса к изобарно-изоэнтропийному. Уравнение для изменения внутренней энергии окружения ( $dU' = T dS'$ ) дополняется слагаемым  $p dV$  и принимает вид  $dU' = T dS' + p dV$ .

Переходя к переменным, относящимся к основной системе, получаем  $-dU \geq -T dS + p dV$ , или  $dU - T dS + p dV \leq 0$ .

Выполняя теперь знакомые нам преобразования выражений для элементарных количеств теплоты и работы, имеем

$$d(U - TS + pV) = d\Phi \leq 0,$$

где  $\Phi$  — свободная энтальпия.

Для равновесия системы при изобарно-изотермическом сопряжении системы с окружающей средой получено условие минимума изобарно-изотермического потенциала. Записываем соотношения, соответствующие состоянию равновесия:

$$\Phi - \Phi_* = \Delta \Phi > 0; \quad (7.5)$$

$$\delta \Phi = 0, \delta^2 \Phi > 0. \quad (7.5')$$

Дополнительные замечания. Необходимо отметить следующее. В наших выкладках основная система, находящаяся под стабилизирующим влиянием термобаростатического устройства, считается термически и динамически од-



нородной — принимается, что по всему ее объему температура и давление сохраняют неизменные значения, равные значениям, которые поддерживаются в окружении. Но вместе с тем по самой постановке вопроса состояние системы нельзя рассматривать как равновесное: процесс стабилизации еще не закончился, система претерпевает изменения, приближающие ее к конечному состоянию равновесия и связанные с возрастанием энтропии. Это надо понимать в том смысле, что поведение системы изучается в условиях, близких к равновесным, когда сохранившиеся еще неоднородности полей потенциалов достаточно малы и пренебрежение ими при определении количеств воздействия в виде  $T dS$  и  $p dV$  (где  $T$  и  $p$  — потенциалы, имеющие место в окружении) не может привести к сколько-нибудь заметным погрешностям. Мы еще вернемся к этому вопросу при обсуждении условий равновесия гетерогенных систем.

В качестве главного итога обсуждения вопроса об условиях равновесия и устойчивости состояния системы отметим, что доказана возможность сопоставления состояниям устойчивого равновесия совокупности особого рода количественных критериев, структура которых определяется условиями сопряжения системы с окружающей средой. Для изолированной системы таким критерием является максимум энтропии. Для неизолированной системы критерием служит минимум функции, характеристической по отношению к тем переменным, которые сохраняют неизменное значение, или иначе — функции, являющейся термодинамическим потенциалом в рассматриваемых условиях сопряжения системы с окружающей средой. Таким образом можно формулировать общий принцип экстремальности, включающий в себя принцип максимальной энтропии для изолированных систем и принцип минимальности характеристической функции (термодинамического потенциала).

Об основном неравенстве. Здесь весьма уместно рассмотреть следующий вопрос. Если уравнение для внутренней энергии системы ( $dU - T dS + p dV \leq 0$ ) относить только к специфическим условиям нестатического (необратимого) процесса приближения к состоянию равновесия и не распространять его на само это состояние, то оно представится в форме очень характерного неравенства

$$T dS > dU + p dV. \quad (7.6)$$

Сопоставление неравенства (7.6) с уравнением

$$T dS = dU + p dV;$$

которое воспринимается как фундаментальное соотношение, являющееся количественным выражением синтеза обоих «начал» термодинамики в применении к равновесным физическим ситуациям, непосредственно и отчетливо раскрывает то наиболее существенное, что привносит с собой неравновесность. Для правильного понимания действительного смысла этого очень важного результата подчеркнем, что неравенство (7.6) получено для случая, когда необратимость процесса всецело обусловлена неравновесностью исходного состояния системы и ни в какой мере не связана с влиянием внешних воздействий (которые, если они вообще имеют место, предполагаются равновесными). В этих условиях неминуемы постепенное вырождение начальной неравновесности и переход системы в состояние равновесия.

Но нам хорошо известен другой вид нестатического процесса, который характеризуется тем, что причиной необратимости являются именно неравновесные внешние воздействия, выводящие системы из равновесного состояния и вызывающие последующую непрерывную смену неравновесных состояний. Не ясно, в какой мере неравенство (7.6) применимо в этих условиях, в некоторых отношениях существенно отличающихся от условий, в которых совершается процесс приближения системы к состоянию равновесия. Анализ этого вопроса не связан с какими-либо особыми трудностями. В соответствующем месте (§ 2.3) уделено много внимания изучению особенностей нестатического процесса, в которых проявляется влияние неравновесности взаимодействия системы с окружающей средой, и теперь решение поставленного вопроса сводится к сопоставлению в определенной логической последовательности нескольких соотношений, выражающих количественные закономерности процесса. Имея в виду неравновесность взаимодействий, условимся отмечать величины, относящиеся к окружающей среде, индексом  $(e)$  вверху. Покажем, что в рассматриваемых условиях сохраняет силу неравенство (7.6) в слегка модифицированной форме:

$$T^{(e)} dS > dU + p^{(e)} dV. \quad (7.6')$$

Изменение внутренней энергии при элементарном процессе  $dU$  всегда, независимо от того, является ли процесс



равновесным или неравновесным, определяется в виде уравнения «первого начала»:

$$dU = dQ - dL,$$

где  $dQ$  и  $dL$  — элементарное количество теплоты и элементарная работа соответственно. Но в условиях неравновесного взаимодействия для элементарной работы имеем  $dL = p^{(e)} dV$ . Следовательно, уравнение для элементарного изменения внутренней энергии  $dU$  переписывается в виде  $dU = dQ - p^{(e)} dV$ . Подстановка этого выражения для  $dU$  в (7.6') дает

$$T^{(e)} dS > dQ.$$

Справедливость этого неравенства становится очевидной, если принять во внимание, что в условиях неравновесного взаимодействия, с одной стороны,  $dQ = T^{(e)} [dS^{(e)}]$ , а с другой,  $dS = |dS^{(e)}| + dS_{ir}$ , где  $|dS^{(e)}|$  — абсолютная величина изменения энтропии источников окружающей среды;  $dS_{ir}$  — приращение энтропии системы, обусловленное неравновесностью процесса (величина существенно положительная).

Таким образом, обсуждаемое неравенство действительно в условиях любого необратимого процесса независимо от природы причин, порождающих необратимость (т. е. независимо от того, относятся ли они к категории внутренних — неравновесность исходного состояния системы — или внешних — неравновесность внешних воздействий). Неравенство является тем более сильным, чем выше уровень нестатичности. Заметим, что оно может быть распространено на случай, когда в ходе процесса совершается работа

$$dL' = \sum_{k=1}^m Y_k dx_k,$$

соответствующая другим (помимо термической и деформационной) степеням свободы системы. Сумма, определяющая работу  $dL'$ , очевидно, должна быть включена в правую часть неравенства, следствием чего может быть только его усиление (если эти дополнительные взаимодействия являются неравновесными).

### 7.3. ПРИНЦИП ВИРТУАЛЬНЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА

**Введение.** Термодинамика обязана своим учением о равновесии, которое представляет собой строгую количе-

ственную теорию, Д. У. Гибсу (1839—1903 гг.) — одному из наиболее выдающихся физиков-теоретиков второй половины прошлого века, по праву занимающему почетное место в ряду основоположников термодинамики. В построении своей теории Гиббс следовал лагранжевому изложению основ статики как первого раздела аналитической механики.

Трудно правильно оценить всю глубину и сложность задачи, которую он поставил перед собой. Предстояло переосмыслить фундаментальные представления, идеи, принципы, сложившиеся на почве изучения простейшей физической системы, способной только к совершению такого элементарного процесса, как изменение пространственной конфигурации применительно к процессам, составляющим предмет исследования термодинамики. Необходимо было развить метод и математический аппарат количественного исследования, разработанные в соответствии с потребностями статики, до уровня, удовлетворяющего такую область знания, как термодинамика. Гиббс сделал это.

**Принцип виртуальных перемещений.** Основой лагранжевой статики является положение, которое в настоящее время формулируется как *принцип виртуальных перемещений* (еще не так давно оно именовалось в отечественной литературе началом возможных перемещений). Это положение выражает общий количественный критерий равновесности системы, находящейся под действием совокупности внешних сил, в форме условия — необходимого и достаточного — равенства нулю суммы работ всех приложенных сил для любого бесконечно малого виртуального (возможного) перемещения системы из данного состояния. Очевидно, аналитически принцип виртуальных перемещений можно представить в виде

$$\sum_{i=1}^n Y_i \delta x_i = 0, \quad (7.7)$$

где, как и ранее,  $Y_i$  и  $x_i$  — взаимно сопряженные обобщенная сила и обобщенная координата соответственно; символ  $\delta$  применяется здесь для обозначения возможной вариации.

Очень важно правильно уяснить себе смысл определения перемещений (вариаций координаты) как возможных. Отдельные элементы, воспринимающие действие внешних сил, объединяются в систему посредством связей, наличие которых и превращает простую совокупность элементов в систему.

Элемент (рассматриваемый как самостоятельная, вполне автономная точка приложения силы) может совершать любые перемещения, и соответственно его координаты можно варьировать произвольным образом. Для системы возможны только такие перемещения, которые допускаются связями системы и которые, если их осуществить, не нарушают этих связей.

**Связи и ограничения.** Очень существенно, что связи считаются идеальными (т. е. принимается, что они не деформируются и что их действие не вызывает возникновения трения и тому подобных диссипативных эффектов). Характерная особенность сил, обусловленных такими связями (сил реакций связи), заключается в том, что сумма работ этих сил при любом, совместимом с заданными связями элементарном перемещении точек их приложения равна нулю. Поэтому наличие связей никак не может отразиться на основном уравнении равновесия (7.7). Влияние связей проявляется только в том, что ими из всего множества мыслимых перемещений выделяется подмножество возможных перемещений. Очевидно, это означает, что должно быть установлено ограничение на отбор перемещений, которые подлежат рассмотрению, т. е. при постановке задачи необходимо формулировать соответствующее связям системы условие, которому должны удовлетворять все отбираемые для анализа перемещения. Аналитически ограничения можно представить как уравнение, дополнительное к основному уравнению (7.7) и выражающее конкретное требование относительно связей между обобщенными координатами в виде

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \quad (7.8)$$

или в вариациях

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i = 0, \quad (7.8')$$

где  $f$  — известная функция.

Задача определения условий равновесия системы сводится к совместному рассмотрению (7.7) и (7.8'). Для ее решения, за исключением особенно простых случаев, применяется метод неопределенных множителей Лагранжа (любопытно, что этот метод был разработан Лагранжем применительно именно к рассматриваемой задаче).

**Принципы минимальности потенциальной энергии.** Большого внимания заслуживает следующее обстоятельство.

Если сумма в левой части (7.7), написанная в дифференциалах, представляет собой полный дифференциал некоторой функции (следуя Лагранжу, введем для нее обозначение  $\pi$ )

$$\sum_{i=1}^n Y_i dx_i = d\pi. \quad (7.7')$$

и, следовательно, силы, приложенные к системе, определяются как производные от этой функции по сопряженным координатам

$$Y_i = \partial \pi / \partial x_i$$

(т. е. силы являются потенциальными, а система — консервативной), то условие равновесия, выраженное (7.7), может быть представлено в виде

$$d\pi = 0. \quad (7.7'')$$

Но это уравнение свидетельствует о том, что система занимает положение, в котором функция  $\pi$  принимает экстремальное значение (в строго математическом смысле это не безоговорочно, но в действительности имеет место всегда). Таким образом, количественным критерием равновесия системы является экстремум функции  $\pi$ . Лагранж показал, что минимум функции соответствует устойчивому равновесию (строгое доказательство принадлежит Лежен-Дирихле), максимум — неустойчивому. Функция  $\pi$  согласно современной терминологии называется *потенциальной энергией* системы. Следовательно, полученный результат, которым устанавливается условие устойчивого равновесия механической системы, можно формулировать как *принцип минимальности потенциальной энергии*.

**Метод виртуальных перемещений в термодинамике.** Вернемся теперь к термодинамической теории равновесия. Прежде всего внимание привлекает аналогия между принципами минимальности потенциальной энергии, с одной стороны, и термодинамическими потенциалами, с другой. В особенности это относится к внутренней энергии, дифференциал которой определяется уравнением, по структуре полностью тождественным (7.7'). (Некоторое недоумение может вызвать тот факт, что последнее уравнение написано в обобщенных силах и, значит, для элементарной работы принимается определение в виде дифференциала функции  $\pi$ , т. е.  $+d\pi$ , а не  $-d\pi$ , как должно было бы быть. Это объясняется тем, что у Лагранжа  $dx$

представляет собой уменьшение расстояния от точки приложения силы до центра, куда она направлена.) Но вместе с тем надо ясно понимать, что переход от уравнения  $dL=0$  к системе (7.2) — (7.6) представляет собой чрезвычайно значительный по глубине содержания и широте охвата шаг в развитии и обобщении учения о равновесии физических систем.

Что касается дополнительного условия (т. е. ограничения, которому должны удовлетворять вариации координат, принимаемые при определении элементарной работы смещения системы из состояния равновесия), то термодинамические его аналоги нам хорошо знакомы. Так, при выводе (7.5) привлекается условие  $dV+dV'=0$ , или в вариациях условие  $\delta V+\delta V'=0$ , которое является частным, очень простым примером уравнения, выражающего ограничение, налагаемое на вариации переменных, в данном случае параметров расширенной системы — объемов самой исследуемой системы  $V$  и окружения  $V'$ . Как видно, здесь имеет место полная аналогия с ограничительным условием для обобщенных координат, представленным в форме (7.8) и (7.8').

Фиксируя внимание на этой далеко идущей аналогии, мы не должны, однако, упускать из вида, что в первом случае (статика) варьируются только обобщенные координаты в собственном смысле, в то время как во втором (термодинамика) варьируемыми величинами являются многочисленные переменные весьма различной физической природы. Здесь уместно отметить следующее заслуживающее обсуждения обстоятельство. Сопоставление термодинамической теории равновесия с ее прототипом — аналитической статикой — до сих пор строилось нами на основе понятий (дифференциал, вариация переменной), которые представляют собой количественную меру изменений, претерпеваемых системой. Перемещение — центральное понятие, посредством которого формулируется основной принцип статики, — оставалось за пределами поля зрения, что, впрочем, вполне естественно. Это понятие по своему прямому смыслу может быть поставлено в связь только с пространственными изменениями и непосредственно неприменимо при анализе изменения состояния системы. Возможно, однако, вложить в понятие перемещения более глубокий смысл и расширить его настолько, что охваченным окажется и изменение состояния системы. Условимся понимать термин «перемещение» в применении к системе в смысле изменения положения ее

отображающей (фигуративной) точки в пространстве состояний (см. § 1.5). В таком понимании «перемещение» синтезирует в себе изменения всех функций состояния системы и бесконечно малому перемещению соответствует совокупность дифференциалов (вариаций) этих функций. Очевидно, перемещение системы адекватно представляется в пространстве состояний линией, исходящей из заданной начальной точки и отображающей некоторый процесс. Для возможного перемещения — это линия конкретного процесса, определяемого уравнениями, которыми в согласии с условиями задачи выделяются допускаемые изменения состояния системы. Обращение в нуль элементарной работы для начального бесконечно малого отрезка такой линии, исходящей из некоторой заданной точки, есть необходимое и достаточное условие равновесности состояния, отображенного этой точкой. Очевидно, в таком виде можно изложить обобщенный принцип виртуальных перемещений, формулируемый в качестве основы термодинамической теории равновесия.

Простое сопоставление принципа возможных перемещений в его первоначальном виде и в обобщенной термодинамической форме является хорошим способом получить известное представление о том шаге, который необходимо сделать в учении о равновесии при переходе от механики к термодинамике. Заметим, наконец, что обращение к геометрическим образам, которыми мы оперировали, опираясь на понятие пространства состояний, правомерно лишь в такой мере, в какой рассматриваются равновесные состояния и соответственно квазистатические процессы. Однако это ограничение не существенно, так как задача заключается именно в проверке равновесности состояния и, следовательно, анализируется ситуация, возникающая при весьма слабом отклонении от состояния равновесия.

Теперь после некоторого отвлечения в сторону продолжим основную линию развития наших мыслей. Ранее (§ 3.2) было дано весьма подробное и тщательное обоснование важного соотношения — уравнения (3.16')

$$d\Psi = -dL,$$

физический смысл которого заключается в том, что дифференциал характеристической функции, взятый с обратным знаком, определяет элементарную работу, которую в соответствии с условиями сопряжения может совершать система против сил окружающей среды. Именно это свойство характеристических функций послужило аргументом в пользу интерпретации их как термодинамических потенциалов. Отмеченное немного выше единство

количественного критерия равновесия в виде принципа минимальности для потенциальной энергии, с одной стороны, и термодинамических потенциалов, с другой, побуждает нас еще раз обсудить обоснование уравнения (3.16') в свете идей, связанных с принципом возможных перемещений. Выделение функции, являющейся в данной ситуации характеристической, проводится по признаку формы сопряжения системы с окружающей средой (см. § 3.2). Установление конкретной формы сопряжения есть наложение связей, ограничивающих свободу изменений состояния системы, — уравнения сопряжения по существу выражают ограничения, которым должны быть подчинены все рассматриваемые (в качестве допускаемых связи) изменения состояния системы. Правая часть (3.16') характеризуется как элементарная работа, соответствующая «незакрепленным степеням свободы» (см. § 3.2). В терминах развиваемой здесь теории она должна быть названа элементарной работой, соответствующей возможному перемещению системы в пространстве состояний. Обращение этой работы в нуль есть условие, необходимое и достаточное, равновесности состояния системы.

Теоретическое обоснование однородности равновесного поля потенциала. Покажем теперь на простом примере, как применяется метод возможных перемещений (изменений состояния) для определения свойств конкретной равновесной ситуации. Именно, поставим перед собой вопрос о пространственном распределении потенциалов в условиях равновесия простой (термодеформационной, гомогенной) изолированной системы. Нам хорошо известно, что для этих условий характерна полная однородность полей потенциалов, и, следовательно, никаких новых знаний не будет получено. Однако такой пример выбран намеренно: с одной стороны, при изучении простой, во всех отношениях хорошо знакомой физической обстановки внимание, не отвлекаемое никакими сторонними трудностями, будет целиком сосредоточено на самой процедуре применения метода; с другой, очень поучительно, что можно на основании весьма общих теоретических соображений вывести простые количественные соотношения, характеризующие одно из наиболее фундаментальных свойств простых систем, и тем самым показать, что знания, воспринятые еще на начальной стадии изучения термодинамики в качестве вполне достоверного, но чисто эмпирического факта, получаются как строгое следствие глубокого по содержанию универсального принципа.

Отметим в объеме системы два элемента и поставим задачу определить с помощью метода виртуальных перемещений соотношения между их температурами  $T_1$  и  $T_2$  и давлениями  $p_1$  и  $p_2$  в равновесном со-

стоянии. В рассматриваемом случае (изолированная система) общее условие равновесия выражается первым уравнением (7.1'):  $\delta S = 0$ .

Дополнительные уравнения, выражающие ограничения, которым должны удовлетворять возможные изменения состояния, обусловлены тем, что должны быть исключены все взаимодействия системы с окружающей средой. Отсюда сразу следует требование неизменяемости внутренней энергии системы и одновременно (в качестве необходимой предпосылки реализации этого условия) — постоянство ее объема. Таким образом, ограничения записываются в форме  $\delta U = 0$  и  $\delta V = 0$ .

В качестве процесса, при котором осуществляются виртуальные изменения состояния системы, рассмотрим термодеформационное взаимодействие между обоими элементами. В таком случае в силу аддитивности варьируемых величин будем иметь

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2; \quad \delta U = \delta U_1 + \delta U_2; \quad \delta V = \delta V_1 + \delta V_2.$$

Соответственно предыдущие уравнения переписутся в виде: условие равновесия

$$\delta S_1 + \delta S_2 = 0;$$

дополнительные условия (ограничения)

$$\delta U_1 + \delta U_2 = 0; \quad \delta V_1 + \delta V_2 = 0.$$

Задача сводится к совместному решению этих уравнений. При этом в соответствии с постановкой задачи независимыми переменными надо считать внутреннюю энергию и объем, полагая энтропию их функцией:  $S_k = S_k(U_k, V_k)$ . Условие равновесия представится в виде

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \delta U_2 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} \delta V_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \delta V_2 = 0,$$

или в связи с ограничительными условиями ( $\delta U_2 = -\delta U_1$ ;  $\delta V_2 = -\delta V_1$ )

$$\left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2}\right] \delta U_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2}\right] \delta V_1 = 0.$$

Но, как следует из уравнения  $T_k dS_k = dU_k + p_k dV_k$ ,

$$(\partial S_k / \partial U_k)_{V_k} = 1/T_k \text{ и } (\partial S_k / \partial V_k)_{U_k} = p_k/T_k.$$

Подставляя эти значения, находим

$$(1/T_1 - 1/T_2) \delta U_1 + (p_1/T_1 - p_2/T_2) \delta V_1 = 0.$$

Все ограничительные условия уже учтены. Следовательно, вариации  $\delta U_1$  и  $\delta V_1$  могут быть выбраны совершенно произвольно (независимо друг от друга). Но это значит, что уравнение может быть удовлетворено только при обращении в нуль обеих разностей в скобках, т. е. только при выполнении обоих условий  $T_2 = T_1$  и  $p_2 = p_1$ .

Это доказательство однородности полей потенциалов в условиях равновесия изолированной простой системы легко распространяется на случай произвольного числа степеней свободы. Для простоты запишем, что в число координат состояния помимо энтропии и объема следует включить еще одну координату рода  $x$  — этим предположением общность последующих соображений по существу нисколько не ограничивается. В связи с таким усложнением свойства системы предшествующий вывод потребует дополнить в следующих отношениях. К числу ограничений надлежит присоединить требование неизменяемости  $x$  и соответственно включить в совокупность дополнительных условий соотношение (в окончательном виде)  $\delta x_1 + \delta x_2 = 0$ .

Энтропию каждой подсистемы (т. е. варьируемых элементов) надо рассматривать как функцию трех (а не двух) аргументов:  $S_k = S_k(U_k, V_k, x_k)$ , и, следовательно, условие равновесия представится в форме

$$\left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, x_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, x_2} \right] \delta U_1 + \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, x_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, x_2} \right] \delta V_1 + \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial x_1} \right)_{U_1, V_1} - \left( \frac{\partial S_2}{\partial x_2} \right)_{U_2, V_2} \right] \delta x_1 = 0.$$

Основное уравнение для дифференциала энтропии, дополненное третьим слагаемым, примет вид

$$T_i dS_i = dU_i + p_i dV_i + p_i dx_i, \quad i = 1, 2,$$

соответственно чему для производных от энтропии по координате  $x$  получится

$$(\partial S_i / \partial x_i)_{U_i, V_i} = p_i / T_i,$$

и новый член в уравнении равновесия определится как

$$(p_1 / T_1 - p_2 / T_2) \delta x_1.$$

Мы пришли к добавочному условию равновесия (соответствующему третьей степени свободы)  $p_2 = p_1$ . При нескольких дополнительных степенях свободы вместо этого условия будем иметь

$$p_{k_2} = p_{k_1}; \quad k = 1, 2, \dots, r.$$

Легко убедиться, что полученный результат сохраняет силу и в более сложной ситуации, когда переход системы в состояние равновесия совершается в условиях равновесного взаимодействия с окружающей средой. Подробно этот вопрос рассматривается в § 8.2. Здесь мы ограничимся обсуждением частного случая изохорно-изэнтропийного сопряжения системы с окружающей средой (как выяснится, именно этот случай является наиболее показательной иллюстрацией обсуждаемого вопроса). Для такой формы сопряжения общее условие равновесия вы-

ражается первым из уравнений (7.2')  $\delta U = 0$  при дополнительных ограничениях  $\delta S = 0$  и  $\delta V = 0$ . Уравнение равновесия представится в виде

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = T_1 \delta S_1 - p_1 \delta V_1 + T_2 \delta S_2 - p_2 \delta V_2 = 0,$$

или в связи с дополнительными условиями ( $\delta S_1 + \delta S_2 = 0$  и  $\delta V_1 + \delta V_2 = 0$ )

$$(T_1 - T_2) \delta S_1 - (p_1 - p_2) \delta V_1 = 0,$$

отсюда имеем  $T_2 = T_1$  и  $p_2 = p_1$ .

Получен прежний результат с тем, однако, дополнением, что конечные значения потенциалов предопределены как значения внешних потенциалов ( $T^{(e)}$ ,  $p^{(e)}$ ), под стабилизирующим влиянием которых происходит процесс установления равновесия.

**Термодинамические неравенства.** Итак, показано, что свойство однородности полей потенциалов можно рассматривать как необходимое следствие первого условия равновесия (обращения в нуль первой вариации энтропии или соответствующего термодинамического потенциала) и, значит, оно присуще всякому равновесному состоянию независимо от того, является ли оно устойчивым. Специфические свойства, обусловленные устойчивостью состояния, остаются пока вне поля зрения. Основой для определения этих свойств служит второе условие равновесия, которым устанавливается знак второй вариации, обеспечивающий должный характер экстремума. Подробный анализ следствий неравенства, выражающего это условие, приводит к группе термодинамических неравенств. Некоторые из них представляют существенный интерес. Однако математический аппарат, применяемый при таком исследовании, сложен и громоздок [5]. Поэтому, принося в некоторой мере в жертву систематичность и логическую стройность (но, конечно, не строгость) изложения, мы ради его простоты попытаемся получить все эти соотношения с помощью других математических приемов.

Прежде всего обсудим результаты, которые могут быть получены как следствие условия равновесия, представленного в форме неравенства для конечной разности значений переменной. Как было установлено, такое неравенство выражает полный объем требований, необходимых и достаточных для устойчивости равновесия. Рассмотрим случай изобарно-изотермического сопряжения системы с окружающей средой — этот случай представляет наибольший интерес, так как поведение системы исследуется в условиях, когда имеет место взаимодействие в его обеих возможных формах — и термической и деформационной; соответственно и конечные результаты его анализа обладают наиболь-



шей информативностью (в интересующем нас смысле). Таким образом, в качестве основы для всех последующих выводов принимается уравнение (7.5), которым утверждается положительность разности значений изобарно-изотермического потенциала (свободной энтальпии), соответствующих любому неравновесному состоянию и состоянию равновесия. С целью включить сюда также состояния относительного минимума (т. е. охватить исследованием метастабильные состояния) условимся относить неравенство только к незначительным отклонениям от состояния равновесия и считать разности величинами конечными, но малыми. Отметим два достаточно близких состояния и рассмотрим две различные физические ситуации: в одной из них равновесным является первое состояние, в другой — второе (величины, относящиеся ко второму состоянию, будем отмечать индексом 1). Для первой ситуации, которая характеризуется фиксированными значениями потенциалов  $p, T$ , а малое отклонение от состояния равновесия отражается в изменении координат,  $V, S$  (принимающих значения  $V_1, S_1$ ), имеем

$$U_1 - TS_1 + pV_1 - (U - TS + pV) = \\ = U_1 - U - T(S_1 - S) + p(V_1 - V) > 0;$$

для второй ситуации с фиксированными значениями  $p_1, T_1$  при изменении значений координат от  $V_1$  до  $V$  и от  $S_1$  до  $S$

$$U - T_1S + p_1V - (U_1 - T_1S_1 + p_1V_1) = \\ = U - U_1 - T_1(S - S_1) + p_1(V - V_1) > 0.$$

Складывая неравенства почленно и вводя обозначение  $z_1 - z \equiv \Delta z$ , где, как и ранее,  $z$  — символ любой переменной, получаем

$$\Delta TS_1 - \Delta TS + \Delta pV - \Delta pV_1 > 0,$$

или окончательно

$$\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V > 0. \quad (7.9)$$

Из полученного общего неравенства легко найти ряд соотношений (неравенств) для попарно взятых параметров. Для этого неравенство достаточно разделить последовательно на квадрат изменения каждой координаты при различных условиях сопряжения системы с окружающей средой: по другой координате или по неоднородному потенциалу, т. е. на  $(\Delta V)^2$  при  $S = \text{const}$  или  $T = \text{const}$  и на  $(\Delta S)^2$  при  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ . Деление при сопряжении по координатам дает  $(\Delta p / \Delta V)_S < 0$  и  $(\Delta T / \Delta S)_V > 0$ , и,

следовательно, в состоянии равновесия должно быть  $(\partial p / \partial V)_S < 0$  и  $(\partial T / \partial S)_V > 0$ . Деление при сопряжении по потенциалам дает  $(\Delta p / \Delta V)_T < 0$  и  $(\Delta T / \Delta S)_p > 0$ , и соответственно  $(\partial p / \partial V)_T < 0$  и  $(\partial T / \partial S)_p > 0$ .

Попутно устанавливаются также положительность теплоемкостей  $c_v$  и  $c_p$ , так как  $(\partial T / \partial S)_V = T / c_v$  и  $(\partial T / \partial S)_p = T / c_p$ . [Выполнение аналогичных операций с делителями  $(\Delta p)^2$  и  $(\Delta T)^2$ , очевидно, бесполезно, ибо приводит к тем же соотношениям в обращенном виде.]

Все эти неравенства нам хорошо знакомы. Ранее мы ввели их в качестве деформационных и термических критериев стабильности на основании элементарных физических соображений. Теперь они получены строго как следствия принципа минимальности.

Небезынтересно, что деление основного неравенства на смешанное произведение типа  $\Delta V \Delta S$  не приводит к столь же однозначным результатам из-за неясности в отношении знака делителя. Убедимся в том, что знак этого произведения не определяется непосредственно. С целью определения знака произведений  $(\Delta V \Delta S)_p$  и  $(\Delta V \Delta S)_T$  исследуем производные  $(\partial V / \partial S)_p$  и  $(\partial V / \partial S)_T$ . Для первой из них имеем

$$(\partial V / \partial S)_p = (\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial S)_p.$$

Но  $(\partial T / \partial S)_p > 0$  всегда. Поэтому знаки производных  $(\partial V / \partial S)_p$  и  $(\partial V / \partial T)_p$  совпадают. Для второй производной согласно (3.38) получаем

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V.$$

Таким образом, вопрос о знаке рассматриваемого произведения  $(\Delta V \Delta S)$  решается в зависимости от физических свойств вещества: при любых условиях сопряжения с окружающей средой для нормальных тел оно положительно, для аномальных отрицательно. Соответственно получаем

$$(\Delta T / \Delta V)_p \geq 0 \text{ и } (\Delta p / \Delta S)_T \leq 0,$$

а для состояния равновесия находим

$$(\partial T / \partial V)_p \geq 0 \text{ и } (\partial p / \partial S)_T \leq 0.$$

Заслуживает внимания, что во всех случаях эти производные, различные по знаку, равны между собой по абсолютному значению, как это следует из (3.39):

$$(\partial p / \partial S)_T = -(\partial T / \partial V)_p.$$

**Неравенство, обусловленное различием форм сопряжения.** Теперь обратимся к выводу одного из важнейших термодинамических неравенств, в котором выражена уни-

версальная весьма характерная особенность поведения системы в условиях устойчивого равновесия. Рассматривается система с произвольным числом степеней свободы; однако в дальнейшем предполагается, что при всех обстоятельствах поддерживаются неизменными все координаты состояния за исключением двух —  $x_i$  и  $x_j$ . Первичное воздействие на систему (находящуюся в состоянии устойчивого равновесия) осуществляется в форме приращения  $\delta P_i$ , сообщаемого потенциалу  $P_i$ . На оказанное воздействие система непосредственно реагирует изменением сопряженной координаты  $x_i$  на  $\delta x_i$ . Этот элементарный акт может совершаться при двух различных формах сопряжения системы с окружающей средой — при неизменной координате ( $x_j = \text{const}$ ) или неизменном потенциале ( $P_j = \text{const}$ ). Как нам хорошо известно, направление возникающего изменения координаты предопределено строго однозначным образом независимо от условий сопряжения с окружающей средой: согласно (3.1') условие стабильности —  $\left(\frac{\partial x_i}{\partial P_i}\right)_{x_j} > 0$ ,  $\left(\frac{\partial x_i}{\partial P_i}\right)_{P_j} > 0$ .

Таким образом, по знаку оба эффекта совпадают. Но в количественном отношении ситуация остается неясной. Мы утверждаем, что реакция системы выражена сильнее при сопряжении по потенциалу и, следовательно, должно быть

$$(\partial x_i / \partial P_i)_{P_j} > (\partial x_i / \partial P_i)_{x_j}. \quad (7.10)$$

Доказательство справедливости этого неравенства не представляет затруднений и сводится к последовательному сопоставлению уже известных нам соотношений. Прежде всего перепишем (7.10) в виде.  $(\partial P_i / \partial x_i)_{P_j} < (\partial P_i / \partial x_i)_{x_j}$ . Теперь на основании (3.34) замечаем, что обе производные связаны зависимостью

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_{P_j} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j}\right)_{x_i} \left(\frac{\partial x_j}{\partial x_i}\right)_{P_j}.$$

Но согласно (3.35) последняя производная может быть преобразована таким образом:

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_i}\right)_{P_j} = - \left(\frac{\partial P_j}{\partial x_i}\right)_{x_j} \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_j}\right)_{x_i},$$

причем в соответствии с (3.3') возможна подстановка

$$(\partial P_j / \partial x_i)_{x_j} = (\partial P_i / \partial x_j)_{x_i}.$$

Окончательно имеем

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_{P_j} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_i}\right)_{x_j} - \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j}\right)_{x_i} \left(\frac{\partial x_j}{\partial P_j}\right)_{x_i}.$$

Все сомножители, входящие в последнее произведение, положительны. Таким образом, неравенство (7.10) доказано.

**Особые случаи.** Необходимо обсудить следующее соображение, уточняющее полученные выводы. При подробном обосновании неравенства (3.1') установлено, что применительно к процессам намагничивания и электрической поляризации критерий стабильности теряет силу и знак производной не может быть определен на основании общих теоретических соображений. Было также отмечено, что поучительной в этом смысле иллюстрацией являются диамагнетики, для которых координата состояния — намагниченность (магнитный момент  $M$ ) — связана с потенциалом взаимодействия — напряженностью поля  $H$  — зависимостью  $M = -AH$ , где  $A$  — коэффициент, который в подавляющем большинстве случаев с достаточной степенью точности можно считать величиной постоянной.

Совершенно очевидно, что в этом случае независимо от условий сопряжения системы с окружающей средой производная от координаты по потенциалу есть величина отрицательная и знак выражения для критерия стабильности изменяется на обратный. Надо сказать, что здесь перед нами единственное известное до сих пор исключение: других примеров отрицательности рассматриваемой производной мы не находим. Однако по существу это не меняет дела, так как положительность производной и в других случаях (для парамагнетиков, для всех диэлектриков) не может быть обоснована теоретически и, строго говоря, в таком контексте должна рассматриваться как обстоятельство случайное. Поэтому принципиальную ограниченность условия стабильности (3.1') необходимо оговаривать. Это относится, конечно, и к уравнению (7.10), вывод которого основан на использовании (3.1'). Правда, в этом случае в отличие от предыдущего знак неравенства не изменяется на обратный: производная, равная постоянной величине ( $-A$ ), очевидно, не зависит от условий сопряжения, и, следовательно, неравенство вырождается в равенство.

Разумеется, тот же результат получится, если обратиться к общим соотношениям и сопоставить значения производной в разных условиях

сопряжения. Например, при термостатировании ( $T=\text{const}$ ) и термической изоляции ( $S=\text{const}$ ) имеем

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S + \left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T,$$

но  $(\partial M/\partial S)_H = 0$  и, следовательно,  $(\partial M/\partial H)_T = (\partial M/\partial H)_S$ .

#### 7.4. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ—БРАУНА

**Постановка задачи.** Анализ физического смысла связей, выраженных в полученных нами неравенствах, приводит к определенным отчетливым представлениям об особенностях поведения системы в столь ответственной ситуации, как выход ее из состояния устойчивого равновесия под влиянием внешнего воздействия. Едва ли есть необходимость специально говорить о том, насколько важно ясно понимать эти особенности, от которых зависит характер развития событий, следующих за моментом возникновения процесса. В огромное, трудно обозримое множество разнородных опытных данных неравенствами термодинамики (в которых нашли отражение внутренние закономерности, характерные для всего этого множества) вносится очень плодотворная, упорядочивающая идея, и создается возможность охватить весь экспериментальный материал единой системой причинно-следственных связей. Рассмотрим под этим углом зрения неравенства подробнее. Естественно в первую очередь обратиться к неравенству (3.1'), особенно простому по структуре. Неравенство (3.1') выражает элементарное по своему смыслу требование тождественности знаков взаимно обусловленных изменений однородных координаты и потенциала независимо от формы сопряжения системы с окружающей средой. Однако по физическому содержанию это требование отнюдь не элементарно и включает в себя связи, которые собственно и дают основание понимать неравенство как условие устойчивости.

**Прямая реакция.** Начальным актом, который правильно рассматривать как первопричину интересующего нас эффекта изменения состояния системы, является смещение (обусловленное какими-то сторонними обстоятельствами) значения внешнего потенциала, например его возрастание на  $\delta P_k$ . По самому определению исходных понятий (координаты, потенциала, взаимодействия, направления изменения состояния) этот акт должен иметь своим обязательным следствием приток к системе количества

воздействия данного рода и соответственно возрастание координаты на  $\delta x_k$ . Произошедшее изменение состояния системы должно в свою очередь вызвать изменение потенциала системы  $P_k$ . Но никакими сведениями о характере возникающего изменения на этой стадии обсуждения вопроса мы не располагаем. Тот факт, что рассматриваются взаимно сопряженные параметры, сам по себе еще не дает оснований для каких-либо заключений о существовании определенных соответствий между их изменениями. Абстрагируемся от тех знаний, привлечение которых представляется здесь вполне естественным, но по существу шло бы вразрез с развиваемой последовательностью мыслей. Приходится признать, что нет никакой рациональной причины для априорного признания не равновозможными обоих вариантов — совпадения знаков изменения сопряжения параметров и их противоположности.

Рассуждение, которое в свое время послужило для обоснования критерия стабильности, строго говоря, не может привести к однозначному заключению. По самому существу проблемы рассуждение может иметь только одно логически неизбежное завершение — формулируется следующее альтернативное заключение: либо знаки изменения координаты и сопряженного с ней потенциала совпадают, и тогда реакция системы на внешнее воздействие, направленная против этого воздействия, нейтрализует его, вследствие чего состояние системы является устойчивым; либо знаки противоположны, направление реакции системы согласовано с направлением внешнего воздействия и усиливает его — состояние системы полностью неустойчиво. (Другие возможности — обращение производной в нуль — в этом контексте, естественно, не рассматриваются). Решение вопроса о том, какая из альтернатив реализуется в действительности, переносится полностью в сферу опыта. Средства термодинамического анализа здесь бессильны. [В сущности, обсуждается задача о свойствах уравнения состояния для взаимодействия данного рода  $P_k = P_k(x_k, z_i)$ , где  $z_i = x_i$  или  $z_i = P_i$ . Как мы уже не раз имели случай отметить, эта задача выходит за пределы термодинамики].

Огромный экспериментальный материал, который можно привлечь при решении поставленного вопроса, вполне однозначно свидетельствует о том, что реальному развитию событий соответствует первая альтернатива — это нам уже хорошо известно. Теперь мы имеем основания для утверждения, высказанного в самой общей форме, что

прямой реакции системы на внешнее воздействие, выводящее ее из состояния устойчивого равновесия, свойственная характерная важная особенность — стремление к нейтрализации приложенного воздействия, являющегося первопричиной возникшего возмущения, к ослаблению порождаемого им эффекта. Именно такое утверждение и есть физический смысл неравенства (3.1'). Эта общая характеристика особенностей поведения системы в условиях возникающего нарушения состояния устойчивого равновесия — характеристика, не связанная с какими-либо ограничивающими предположениями о физических свойствах системы, полностью подтверждается всеми нашими знаниями (в особенности результатами, полученными при детальном изучении частного случая термодинамического взаимодействия).

Итак, анализ характера прямой реакции системы на внешнее воздействие, стремящееся вывести ее из состояния устойчивого равновесия, приводит к заключению, что эта реакция всегда, независимо от индивидуальных свойств системы, проявляется в виде эффекта, который представляет собой противодействие, ослабляющее влияние основного воздействия. Получен результат, определяющий важную особенность в поведении системы. Но нельзя не отметить ограниченность содержащейся в нем информации.

**Косвенная реакция.** Мы называем реакцию системы прямой с целью отметить, что рассматривается не вся совокупность изменений, претерпеваемых системой, а только некоторая их часть, непосредственно связанная с внешним воздействием, и что предметом анализа являются закономерности изменения параметров одного определенного рода, соответствующего этому воздействию. Для такой ограниченной постановки задачи нет, однако, никаких физических оснований. Изменения, возникающие в системе как следствие внешнего воздействия данного рода, вовсе не локализируются в пределах эффектов этого рода. Изменение координаты  $x_i$  с необходимостью должно повлечь за собой изменение потенциала  $P_j$  (если только этому не препятствуют искусственно созданные условия сопряжения системы с окружающей средой), поскольку  $x_i$  входит в качестве аргумента в уравнение состояния, которым  $P_j$  определяется как функция координат состояния (единичные редкие исключения, для которых  $\partial P_j / \partial x_i = 0$ , не ограничивают общности рассуждения). Таким образом, посредством внутренних связей влияние внешнего воздей-

вия в форме изменения параметров состояния распространяется на все степени свободы системы. Совершенно правомерно возникает вопрос о свойствах *косвенной реакции* системы на внешнее воздействие, выводящее ее из состояния устойчивого равновесия, т. е. вопрос о том, в какой форме проявляется влияние изменения потенциала  $P_j$ , вызванное как первопричиной изменением внешнего потенциала рода  $i$ , на изменении координаты  $x_i$ , обусловленном тем же внешним воздействием. Исследуем этот вопрос подробнее.

При изучении прямой реакции основой нам служило неравенство (3.1'), которым в явной форме утверждается тождественность знаков изменения сопряженных параметров и тем самым устанавливается факт нейтрализующего действия этой реакции. При изучении косвенной реакции мы можем опереться только на неравенство (7.10).

В отличие от предыдущего это неравенство не выражает соотношения, которое могло бы явным образом определить интересующий нас эффект, так как потенциал  $P_j$  (величина, с изменением которой этот эффект прямо связан) не входит в число основных переменных и отводимая ему роль ограничивается тем, что при его посредстве фиксируются условия сопряжения системы с окружающей средой. На первый взгляд кажется, что этого недостаточно для решения рассматриваемого вопроса, и потребуется дополнительное, правда, достаточно простое, рассуждение. Впрочем, представляется довольно естественным, что косвенная реакция, связанная с основным эффектом более сложным образом, проявляется (и определяется) в более сложной, опосредствованной форме.

Заданные условия сопряжения системы с окружающей средой определяют физическую обстановку следующим образом. Правой части неравенства соответствует ситуация, складывающаяся в том случае, когда возмущающий импульс, обусловленный изменением внешнего потенциала на  $\delta P_i$ , является единственной формой взаимодействия системы с окружающей средой. Процесс, не контролируемый никакими внешними влияниями, нарастает свободно по законам внутреннего развития. Все вторичные эффекты и в качественном, и в количественном отношении определяются (в зависимости от начального воздействия) только собственными свойствами системы. В противоположность этому отличительная особенность условий, установленных для левой части неравенства, состоит в том, что процесс совершается под контролем внешнего воздей-

ствия рода  $j$ , посредством которого искусственно исключается возможность изменения потенциала  $P_j$ , иначе говоря, искусственно создается физическая обстановка, в которой невозможно возникновение вторичного физического эффекта, влияние которого на основной эффект нас интересует.

Теперь можно перейти к конечному выводу. Производная, стоящая как в левой, так и в правой части неравенства, представляет собой количественную меру интенсивности эффекта смещения системы из состояния равновесия под некоторым данным воздействием, исходящим из окружающей среды. Но значения производной различны вследствие того, что она определена для различных условий реализации эффекта. В одном случае ( $x_j = \text{const}$ ) воздействие окружающей среды на систему ограничивается одним только начальным импульсом, благодаря чему эффект формируется в естественных ничем не искаженных условиях, и в производной отражается реакция системы на исходное возмущение во всей ее природной полноте, во всех ее проявлениях, обусловленных исключительно собственными свойствами системы. В другом случае ( $P_j = \text{const}$ ) принимаются специальные меры (в форме дополнительного воздействия окружающей среды) для создания таких условий, в которых возникает только прямая реакция (возникновение косвенной реакции становится невозможным), ею и определяется значение производной. Таким образом, различие в значениях производной вполне строго характеризует косвенную реакцию с количественной стороны. Но, как следует из (7.10), производная всегда принимает большие значения в условиях неизменяемости потенциала. Отсюда следует, что косвенная реакция всегда проявляется как противодействие, ослабляющее эффект, порождаемый начальным внешним воздействием.

Применительно к термодинамической системе общее решение задачи о характере косвенной реакции реализуется в двух вариантах. Если внешним воздействием, выводящим систему из равновесного состояния, является изменение температуры, то общее неравенство (7.10) принимает конкретную форму:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p > \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \text{ или } c_p > c_v.$$

Справедливость этого неравенства весьма надежно обоснована ранее (см. § 4.1), и в его достоверности не может быть никаких сомнений. Система внутренних связей,

которыми обусловлено возникновение косвенной реакции, характеризуется следующей количественной схемой. Повышение внешней температуры на  $dT$  влечет за собой возрастание энтропии на  $ds$ , которое в свою очередь вызывает изменение давления. Знак этого изменения в предположении, что термическое воздействие является единственным, определяется из уравнения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v.$$

Второй множитель в правой части уравнения — величина существенно положительная. Поэтому знаки  $dp$  и  $ds$  совпадают для нормальных тел и различны для аномальных. Последним звеном рассматриваемой системы связей, непосредственно приводящим к возникновению косвенной реакции, является изменение температуры системы под влиянием изменения ее давления. Соотношение между знаками изменения обоих этих параметров такое же — для нормальных тел знаки совпадают, а для аномальных взаимно противоположны. Но из сказанного в конечном счете вытекает, что косвенная реакция проявляется только в виде повышения температуры системы. Это означает, что косвенная реакция ориентирована всегда параллельно прямой и совместно с ней ослабляет эффект воздействия. Что касается второго варианта исследуемой задачи (характер косвенной реакции системы на повышение внешнего давления), то он очень подробно рассмотрен ранее (см. § 4.2), и для него получен аналогичный результат.

Резюмируя, отмечаем, что обе реакции системы (прямая и косвенная) при всем различии места, занимаемого ими в ряду возникающих эффектов, физических связей, посредством которых они включаются в этот ряд, формы их проявления в равной мере всегда должны рассматриваться как факторы, стремящиеся нейтрализовать начальное внешнее воздействие. Или коротко: реакция системы (в состоянии устойчивого равновесия) на внешнее воздействие (нарушающее равновесие) всегда есть противодействие.

**Сущность и структура принципа.** Мы получили некоторое представление о законах поведения системы в особых условиях, которые складываются при возникновении внешнего воздействия, стремящегося вывести ее из состояния устойчивого равновесия. Существенный результат исследования этой важной и сложной проблемы заключается в том, что разнообразные и разнородные эффекты, в которых



проявляется реакция системы на внешнее воздействие, охватились охваченными единой концепцией реакций системы как противодействия возмущающему влиянию, которому она подвергается. Заслуживает особого внимания тот очевидный факт, что к этой глубокой плодотворной концепции нас привел анализ физического смысла связей, выраженных в неравенствах (3.1') и (7.10). Таким образом, ее следует рассматривать как физическую интерпретацию строгих математических следствий из основных, самых общих термодинамических соотношений. Однако в науку она вошла в качестве совершенно самостоятельного универсального положения, сложившегося в процессе индукции от весьма разнородных экспериментальных факторов и получившего наименование *принципа Ле-Шателье — Брауна*.

Истоки процесса, завершившегося формированием принципа Ле-Шателье — Брауна, несомненно восходят к знаменитому правилу Ленца (1833 г.), которым в очень характерной форме определяется направление вторичного тока, индуцируемого силой, действующей на первичный ток: утверждается, что «направление этого вторичного тока таково, что его электродинамическое действие направлено против действующей силы». Мы видим, что по существу своему правило Ленца есть конкретная форма «принципа противодействия» для электродинамического процесса. Высказано это правило в такой форме, что с развитием термодинамики — науки, для которой характерно стремление установить общие закономерности, определяющие поведение физических систем, — возникли попытки его обобщить и превратить в универсальный термодинамический принцип. Такой принцип был предложен впервые Ле-Шателье (1884 г.) и вскоре вслед за тем в расширенном виде — Брауном (1887 г.); в литературу введен один общий принцип Ле-Шателье — Брауна.

Следует, однако, отметить, что принципу не удалось придать должную отчетливость, достаточную для того, чтобы было допустимо рассматривать его как общее правило, применение которого во всех случаях создает основу для правильного однозначного решения — это весьма убедительно было показано П. С. Эренфестом [6]. Основываясь на результатах анализа проблемы, данного Эренфестом, П. С. Эпштейн [7] высказывает мысль, что в принципе Ле-Шателье — Брауна искусственно соединены два различных и не связанных друг с другом правила, соответственно чему он должен быть расчленен. При этом

для второго принципа он предлагает название «сокращенный принцип» Ле-Шателье — Брауна. Внимательное рассмотрение соображений, которыми аргументируется эта точка зрения, приводит к заключению, что по сути дела обосновывается мысль о необходимости раздельного установления правил, определяющих направление двух различных форм реакции системы на внешнее воздействие — прямой и косвенной. В известной мере такая концепция высказывается в явной форме, так как «сокращенный принцип» Ле-Шателье — Брауна характеризуется как правило, относящееся к влиянию «вторичных сил». В связи с этим интересно отметить, что Р. Кубо [5] прямо определяет принцип Ле-Шателье как физическую интерпретацию неравенства (3.1'), характеризующего свойства прямой реакции, а принцип Ле-Шателье — Брауна — как интерпретацию неравенства (7.10), относящегося к косвенной реакции (здесь дается наша нумерация уравнений).

Мы рассмотрели довольно широкий круг вопросов термодинамической теории равновесия. Но неравновесность, связанная со структурными особенностями системы, пока оставалась вне поля зрения. Изучение этого интересного сложного вопроса будет нашей ближайшей задачей.

## Глава восьмая

### РАВНОВЕСИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ. ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

#### 8.1. ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

**Взаимодействие через обмен веществом.** Процессы, усложненные эффектами, в которых следует видеть проявление структурной неоднородности системы, характеризуются глубокой, отчетливо выраженной спецификой. Две формы, в которых осуществляются эти эффекты, — химические и фазовые превращения — во многих отношениях весьма различны, но тем не менее должны рассматриваться как изменения одного определенного рода — перераспределение вещества между составными частями системы (см. § 1.3). Модель такой системы как объекта термодинамического исследования представится в таком случае в виде совокупности структурно однородных подсистем. Ранее (см. § 1.3) мы уже имели возможность выработать

довольно полное, но чисто качественное представление о свойствах систем этого типа. Теперь предстоит исследовать количественные закономерности ее поведения.

То существенно новое, что придает задаче особое, совершенно непривычное для нас содержание, заключается в способности подсистем вступать друг с другом во взаимодействие в форме обмена веществом — род взаимодействия не только полностью нам незнакомый, но и принципиально по самому физическому существу отличный от всех ранее встречавшихся. До сих пор под взаимодействием понималась такая форма сопряжения (контакта, соединения), которая имеет своим следствием только изменение внутренней энергии (исключительно вследствие изменения параметров состояния). Иначе говоря, взаимодействие рассматривалось как взаимное влияние энергетической природы, как средство обмена энергией в чистом виде. Обмен субстанцией, из которой образованы взаимодействующие элементы, считался полностью исключенным — поверхность, их разделяющая, полагалась непроницаемой. Теперь это ограничение снимается: взаимодействующие элементы (подсистемы) обмениваются веществом, которое свободно проходит сквозь поверхность раздела. Это обстоятельство коренным образом изменяет всю ситуацию.

Мы ясно понимаем все значение того факта, что для каждого данного рода взаимодействия две величины — количество воздействия и координата состояния — строго связаны взаимно однозначным образом: обмен количеством воздействия имеет своим необходимым следствием изменение координаты; изменение координаты есть, безусловно, достоверное свидетельство наличия обмена количеством воздействия (имея в виду генерацию энтропии при неравновесном взаимодействии, ограничиваем это утверждение рамками равновесных условий). При отказе от требования непроницаемости поверхности раздела это взаимно однозначное соответствие нарушается. Вещество, проникающее сквозь поверхность раздела, является носителем всех свойств той среды, элементом которой оно было; ему присущи значения всех характеристик этой среды — энтропии, внутренней энергии, энтальпии и т. п.

Очевидно, было бы неправильно думать, что задача, к рассмотрению которой мы переходим, отличается от ранее решенной (для случая простой термодинамической системы) необходимостью ввести еще одно воздействие, вследствие чего характеристическая функция становится функцией трех переменных, и к этому сводится все услож-

нение (заметим, кстати, что задачу о детальных условиях равновесия системы с тремя или более степенями свободы мы уже решили). Действительно, присоединяется только одно новое воздействие, но это воздействие такого рода, что его добавление имеет своим следствием радикальное изменение некоторых основных условий развития процесса. С целью подчеркнуть это принципиальное различие введем новые термины. Условимся называть систему, контрольная поверхность которой непроницаема для вещества, *закрытой системой*. Если поверхность проницаема и имеет место проникновение вещества сквозь нее в ту или другую сторону, то будем применять наименование *открытая система*. Подсистемы, образующие рассматриваемую нами сложную систему, представляют собой открытые системы. Мы, следовательно, впервые встречаемся с задачей, относящейся к области термодинамики открытых систем. Вернемся теперь к основной линии нашего исследования.

**Масса и химический потенциал — параметры системы.** Прежде всего необходимо внести ясность в вопрос о параметрах состояния, соответствующих рассматриваемому взаимодействию, которое происходит в форме обмена веществом. Изменение состояния системы, обусловленное этой степенью свободы, проявляется в виде изменения ее массы. Очевидно, именно масса (обозначаемая  $m$ ) — физическая величина, являющаяся количественной мерой изменения, претерпеваемого системой, — должна рассматриваться как координата состояния. В качестве потенциала взаимодействия, сопряженного с массой как координатой, введем особого рода величину  $\mu$ , которой по предложению Гиббса присвоено название *химический потенциал*. Надо отметить, что сказанное о потенциале — это не более чем соглашение о его наименовании и обозначении (и, конечно, утверждение, что такая величина существует). Однако никакими конкретными знаниями о свойствах этой величины, ее физической природе, способах ее определения мы пока не располагаем.

Можно только с уверенностью установить, что количество *массообменного воздействия* определяется в виде произведения  $\mu dm$ .

Теперь все подготовлено для исследования задачи о равновесии сложной по внутренней структуре системы, отдельные разнородные части которой способны вступать во взаимодействие друг с другом через обмен веществом.

Задача решается в такой постановке. Система заключена в оболочку, непроницаемую для вещества, и, следовательно, рассматриваемая как целое, должна быть отнесена к категории закрытых. Вместе с тем принимаем, что реализуются все известные нам условия термодинамического взаимодействия ее с окружающей средой. Соответственно будут разобраны случаи изолированной системы и четыре варианта термодинамического сопряжения системы с окружающей средой.

По внутреннему строению система представляет собой совокупность открытых систем, между которыми наряду с взаимодействиями термическим и деформационным могут возникать взаимодействия еще одного рода, проявляющиеся как перераспределение массы между подсистемами. Ранее (см. § 1.3) уже было установлено, что обмен массой между подсистемами реализуется в виде двух существенно различных явлений. Соответственно природе этих явлений будем противопоставлять их как фазовые и химические превращения — *фазовые переходы и химические реакции*. В дальнейшем мы сосредоточим внимание на межфазовом взаимодействии и лишь слегка затронем химические превращения. Непосредственно ясно, что в условиях равновесного взаимодействия для любой из подсистем (и вообще для любой открытой термодинамической системы) термодинамические потенциалы (характеристические функции) определяются в виде

$$dU = T dS - p dV + \mu dm; dI = T dS + V dp + \mu dm; \\ dF = -S dT - p dV + \mu dm; d\Phi = -S dT + V dp + \mu dm.$$

Отсюда следует

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial I}{\partial m} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial m} \right)_{T,p},$$

или в обобщенной форме

$$\mu = \left( \frac{\partial \Psi_{z_1, z_2}}{\partial m} \right)_{z_1, z_2},$$

где  $z_1, z_2$  — независимые переменные, т. е. параметры, по которым система сопряжена с окружающей средой;  $\Psi_{z_1, z_2}$  — характеристическая функция, соответствующая выбору независимых переменных, или, что то же самое, термодинамический потенциал, соответствующий условиям сопряжения системы с окружающей средой.

Отметим, что при истолковании физического смысла последнего уравнения необходимо проявить известную осмотрительность. Привычное отождествление производ-

ной от переменной по массе  $(\partial \Psi / \partial m)$  с удельным (отношенным к единице массы) значением переменной ( $\psi = \Psi / m$ ) справедливо, если массу можно рассматривать как величину постоянную. В данном случае это условие явно не выполняется. Поэтому вопрос нуждается в более подробном обсуждении. Ниже приводится изложенный во всех подробностях вывод выражения для  $\mu$  применительно к случаю изохорно-изоэнтروпийного сопряжения. Итак,

$$\mu = (\partial U / \partial m)_{S,V}.$$

Очевидно,

$$dU = d(mu) = mdu + udm, \quad (*)$$

но

$$mdu = mT ds - mp dv.$$

Выполним следующие преобразования:

$$mT dS = T dS - Ts dm; mp dv = p dV - pv dm,$$

после чего предыдущее уравнение приведем к виду

$$mdu = T dS - p dV - (Ts - pv) dm.$$

Подставляя это значение в уравнение (\*), получаем

$$dU = T dS - p dV + (u - Ts + pv) dm,$$

или

$$dU = T dS - p dV + \varphi dm.$$

Отсюда окончательно находим

$$(\partial U / \partial m)_{S,V} = \varphi.$$

Таким образом, химический потенциал в условиях изохорно-изоэнтропийного сопряжения системы с окружающей средой определяется как удельное значение свободной энтальпии (удельное значение изобарно-изоэнтропийного потенциала)  $\mu_{S,V} = \varphi$ .

Аналогичным образом химический потенциал определяется и во всех остальных случаях как удельный изобарно-изоэнтропийный потенциал. Запишем этот результат в виде

$$\mu = \left( \frac{\partial \Psi_{z_1, z_2}}{\partial m} \right)_{z_1, z_2} = \varphi.$$

Резюмируя, обращаем внимание на следующий очень важный и вместе с тем несколько неожиданный итог. Во всех рассматриваемых вариантах сопряжения системы с окружающей средой при всем различии соответствующих им физических условий химический потенциал определя-

ется совершенно тождественным образом как удельное значение изобарно-изоэнтروпийного потенциала:

$$\mu = \varphi. \quad (8.1)$$

## 8.2. РАВНОВЕСИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

**Постановка задачи; ограничения и вспомогательные связи.** Применение принципа виртуальных перемещений к исследованию проблемы равновесия связано с полной ее формализацией — задача сводится к совместному рассмотрению нескольких дифференциальных уравнений. Во всех случаях система уравнений, подлежащих решению, включает в себя зависимости, существенно различные и по происхождению, и по характеру влияния устанавливаемых ими связей на конечный результат. Основное (*фундаментальное* по Гиббсу) уравнение представляет собой аналитическое выражение принципа виртуальных перемещений применительно к той реально существующей ситуации, которой определяется круг возможных изменений состояния системы. Как нам хорошо известно, таким уравнением может служить только одна из частных форм принципа экстремальности — условие максимума энтропии для изолированной системы и условие минимума соответствующего термодинамического потенциала для различных вариантов сопряжения системы с окружающей средой. Все другие уравнения имеют смысл ограничений, налагаемых на изменение состояния системы в соответствии с действительными условиями процесса становления равновесия (и, следовательно, применяемых в качестве средства выделения изменений, действительно возможных, из всего множества мыслимых).

Эти уравнения идентичны по предназначению и по структуре, поскольку при их посредстве формулируются специфические для рассматриваемой задачи условия, которым должны быть подчинены вариации параметров состояния и их функций при анализе всех возможных изменений состояния системы. Но вместе с тем им отводится весьма различное место в ходе решения. Уравнения, характеризующие форму сопряжения системы с окружающей средой, имеют для всего решения первостепенное значение, так как они служат основанием для выбора того конкретного принципа экстремальности, которым определяются общие условия равновесия системы. Остальным уравнениям свойственна существенно менее важная информация — в них находят отражение такого рода частные

особенности задачи, из-за которых возникает необходимость ограничить общее решение в тех или иных отношениях (т. е. выделить изменения, действительно возможные, из числа потенциально возможных при данных условиях сопряжения). Присоединение этих уравнений не оказывает принципиального влияния на конечный результат: по смыслу выраженных в них связей они совместимы с условиями равновесия, и поэтому включение их в систему дифференциальных уравнений не имеет своим следствием изменение общего решения — дополнительные требования представляют собой не поправки к первоначальному решению, а добавления, ограничивающие область его применимости.

Из сказанного следует, что всей системе дифференциальных уравнений, вообще говоря, отвечает решение не полное (т. е. относящееся к задаче, поставленной наиболее общим образом, когда условие не содержит никаких дополнительных ограничений, которые не являются необходимыми для определения вида аналитического выражения принципа экстремальности), а частичное, справедливое только в условиях некоторого частного случая. Разумеется, такое решение может быть преобразовано к универсальному виду непосредственно на основе исключения дополнительных ограничений. Более того, легко видеть, что в процессе решения можно дополнительно вводить любые произвольно назначаемые ограничения (при одном непременном требовании — непротиворечивости их по отношению к общим условиям равновесия системы). Этим создается возможность первоначально свести задачу к решению простейшего, совместимого с условиями равновесия частного случая с последующим постепенным обобщением полученного решения (посредством последовательного снятия дополнительных наложенных ограничений) до пределов, соответствующих постановке задачи в общем виде. Едва ли есть необходимость говорить о преимуществах такого «поэтапного» решения. Так, намеченная ранее программа исследования условий равновесия сложных систем предусматривает концентрацию внимания на межфазном взаимодействии, иначе говоря, задача решается в предположении, что фазовый переход есть единственная форма перераспределения массы внутри системы. Такая постановка задачи безоговорочно допустима по отношению к гетерогенной системе только при том условии, что система эта представляет собой совокупность фаз чистого вещества. В общем же случае необходимо учитывать возможность

химических превращений, и, следовательно, их отсутствие получает смысл специфической особенности, которую надо отразить в условии посредством введения соответствующего ограничения — проще и лучше всего в виде обращения в нуль вариации масс химически разнородных частей любой из фаз системы. Очевидно, получаемый при этом результат надлежит расценивать как частичное решение, которое легко обобщается непосредственно снятием наложенной связи.

Условимся называть такого рода ограничения *вспомогательными связями*.

Изложенные соображения о месте и значении отдельных уравнений весьма уместно дополнить обсуждением следующего вопроса. Переход от простейшего случая однородной во всех отношениях термодинамической системы к системе гетерогенной приводит, как было ранее установлено, к усложнению задачи, выражающемуся в том, что к двум взаимодействиям (термическому и деформационному) присоединяется взаимодействие через обмен веществом. При этом в отличие от обоих ранее изученных взаимодействий (в отношении которых не устанавливаются никаких априорных ограничений) новое взаимодействие с самого начала определяется как эффект, который осуществляется только в форме перераспределения вещества между составными частями системы и, следовательно, пространственно ограничен пределами системы. Это, очевидно, означает, что возможность взаимодействия системы с окружающей средой посредством обмена веществом надо считать полностью исключенной. Но в таком случае переход к гетерогенной системе не связан с какими-либо изменениями в характере взаимодействия с окружающей средой простой системы. Мы приходим к заключению первостепенной важности — усложнение интересующей нас задачи, обусловленное гетерогенностью системы (усложнение, вообще говоря, весьма существенное) никак не отражается на формах сопряжения системы с окружающей средой. Именно эта замечательная особенность исследуемой физической ситуации была подчеркнута, когда, характеризуя постановку задачи, мы специально отметили, что система ограничена поверхностью, непроницаемой для вещества, но допускающей осуществление всех ранее изученных форм сопряжения простой (термодинамической) системы с окружающей средой.

Разумеется, при формализации задачи о равновесии сложной системы условие непроницаемости контрольной

поверхности, в этой обстановке весьма существенное, но вовсе не самоочевидное, должно найти отражение в виде особого ограничения. Проще всего представить это ограничение в форме  $\delta m = 0$ , где  $m$  — масса всей системы. Однако такая скупая запись здесь едва ли уместна — в своей лаконичности она, в сущности, исключает всю сложную специфику задачи и в равной мере относится к любой закрытой, в том числе и простой (термодинамической), системе. В наибольшей степени подлинному смыслу ограничения отвечает уравнение

$$\sum_{i=1}^J \sum_{k=1}^K \delta m_k^{(i)} = 0. \quad (8.2)$$

Здесь индексом  $i$  вверху отмечены фазы, индексом  $k$  внизу — компоненты;  $J$  и  $K$  — полные их числа соответственно. Это уравнение выражает достаточно полный объем информации и правильно характеризует сущность налаженной связи. В дальнейшем при исследовании проблемы равновесия сложной многофазной системы мы во всех случаях будем молчаливо присоединять уравнение (8.2) в качестве обязательной предпосылки. Если бы возникла необходимость смягчить представляемое им ограничение (например, при отводе из системы тех или иных продуктов реакции или какой-либо фазы), то следовало бы внести соответствующие поправки отдельно для каждой задачи. Имея в виду наше намерение сосредоточить внимание на фазовых превращениях (и, следовательно, исключить из рассмотрения химические превращения), придадим ограничению (8.2) более простую форму:

$$\sum_{i=1}^J \delta m^{(i)} = 0. \quad (8.2')$$

**Общее решение.** Теперь, после подробного обсуждения постановки задачи и метода ее решения, перейдем непосредственно к самому решению. Уравнение, выражающее принцип виртуальных перемещений в форме условия экстремальности соответствующей функции термодинамических переменных, запишем следующим образом:

$$\delta \Psi_{z, z} = 0.$$

Здесь принимается несколько расширенное толкование применяемых символов: под  $\Psi_{z, z}$  понимаются не только термодинамические потенциалы (характеристические



функции), но и энтропия, которая с известной условностью может рассматриваться как характеристическая функция (при естественных переменных  $U$  и  $V$ ); индексу  $z$  отвечают термодинамические переменные, в число которых наряду с параметрами состояния входит также внутренняя энергия.

Основными уравнениями связей, которыми определяется конкретный вид зависимости для принципа виртуальных перемещений в аналитическом представлении, будут  $\delta z_1 = 0$ ;  $\delta z_2 = 0$ .

Эти главные уравнения задачи должны быть дополнены уравнениями, выражающими ограничения, которые обусловлены спецификой, общей для всех рассматриваемых случаев. Именно, любая аддитивная по своей физической природе величина, относящаяся к системе в целом, непременно является суммой таких же величин, относящихся ко всем составным частям системы. Очевидно, это требование автоматически распространяется и на вариации этих величин. Следовательно, принимая во внимание ограничение (8.2') и вводя собирательное (в отношении тех переменных, которые обладают свойством аддитивности) обозначение  $\Omega$ , приходим к уравнениям

$$\Omega = \sum_{i=1}^J \Omega^{(i)} \quad \text{и} \quad \delta \Omega = \sum_{i=1}^J \delta \Omega^{(i)}.$$

Второе из этих уравнений и есть общая форма представления дополнительных связей, налагаемых на вариации аддитивных переменных.

Переходя к рассмотрению отдельных конкретных случаев, договоримся, что мы применим схему решения, которая немного ранее была охарактеризована как поэтапная. С этой целью введем вспомогательную связь — припишем (временно!) поверхностям раздела фаз свойство непроницаемости для вещества. Очевидно, ограничение, налагаемое на вариации переменных такого рода связью, представляется уравнением вида  $\delta m_i = 0$ ,  $i = 1, 2, \dots, J$ . Присоединение этого требования, как следует из предшествующего анализа, не может повлиять на общие условия равновесия системы. Никаких других изменений в реальную физическую ситуацию добавление вспомогательной связи не вносит, и, значит, единственным неблагоприятным его следствием является дополнительное ограничение полноты получаемого решения. Этот дефект мы устраним, сняв вспомогательную

связь и определив соответствующие условия равновесия. Приступаем к последовательному рассмотрению частных случаев.

**Частные случаи.** Изолированная система. Уравнения, выражающие основные ограничения, которые соответствуют условиям сопряжения, имеют вид  $\delta U = 0$ ;  $\delta V = 0$ .

Уравнение, являющееся аналитическим выражением принципа экстремальности, представляется в форме  $\delta S = 0$ .

К этим уравнениям добавляются ограничения на все аддитивные величины

$$\delta S = \sum_{i=1}^J \delta S^{(i)}; \quad \delta U = \sum_{i=1}^J \delta U^{(i)}; \quad \delta V = \sum_{i=1}^J \delta V^{(i)},$$

причем вариации энтропии отдельных фаз представляются в виде

$$\delta S^{(i)} = \left( \frac{\partial S^{(i)}}{\partial U^{(i)}} \right)_{V^{(i)}} \delta U^{(i)} + \left( \frac{\partial S^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right)_{U^{(i)}} \delta V^{(i)},$$

$$i = 1, 2, \dots, J,$$

так как массы фаз полагаются неизменными и, следовательно, энтропию надо рассматривать как функцию двух переменных: внутренней энергии и объема.

Системой написанных шести уравнений постановка задачи исчерпана. Принимая во внимание, что в соответствии с первыми тремя (главными) уравнениями суммы в правых частях дополнительных уравнений обращаются в нуль, складываем все три уравнения, предварительно умножив второе и третье из них на неопределенные постоянные множители  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  соответственно, и получаем

$$\sum_{i=1}^J \left\{ \left[ \left( \frac{\partial S^{(i)}}{\partial U^{(i)}} \right)_{V^{(i)}} + \lambda_1 \right] \delta U^{(i)} + \left[ \left( \frac{\partial S^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right)_{U^{(i)}} + \lambda_2 \right] \delta V^{(i)} \right\} = 0.$$

По постановке задачи между вариациями  $\delta U^{(i)}$  и  $\delta V^{(i)}$  никаких дополнительных связей (кроме уже использованных) не существует. Поэтому полученное уравнение можно удовлетворить только тривиальным образом, положив каждое слагаемое в отдельности равным нулю. Имеем

$$\left( \frac{\partial S^{(i)}}{\partial U^{(i)}} \right)_{V^{(i)}} + \lambda_1 = 0$$

$$(\partial S^{(i)} / \partial V^{(i)})_{U^{(i)}} + \lambda_2 = 0, \quad i = 1, 2, \dots, J.$$

Но, как нам хорошо известно,

$$(\partial S^{(i)} / \partial U^{(i)})_{V^{(i)}} = 1/T^{(i)}$$

и

$$(\partial S^{(i)} / \partial V^{(i)})_{U^{(i)}} = p^{(i)} / T^{(i)}.$$

Отсюда всегда следует

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(J)} = T \quad \text{и} \quad p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(J)} = p.$$

Изохорно-изоэнтروпийное сопряжение.

Имеем:

уравнения основных ограничений  $\delta S = 0$ ;  $\delta V = 0$ ;

уравнение принципа экстремальности  $\delta U = 0$ ;

уравнения дополнительных ограничений

$$\delta U = \sum_{i=1}^J \delta U^{(i)} = \sum_{i=1}^J \left[ \left( \frac{\partial U^{(i)}}{\partial S^{(i)}} \right)_{V^{(i)}} \delta S^{(i)} + \left( \frac{\partial U^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right)_{S^{(i)}} \delta V^{(i)} \right];$$

$$\delta S = \sum_{i=1}^J \delta S^{(i)}; \quad \delta V = \sum_{i=1}^J \delta V^{(i)}.$$

Отсюда аналогично предыдущему получаем

$$(\partial U^{(i)} / \partial S^{(i)})_{V^{(i)}} + \lambda_1 = 0$$

и

$$(\partial U^{(i)} / \partial V^{(i)})_{S^{(i)}} + \lambda_2 = 0,$$

но

$$\left( \frac{\partial U^{(i)}}{\partial S^{(i)}} \right)_{V^{(i)}} = T^{(i)} \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial U^{(i)}}{\partial V^{(i)}} \right)_{S^{(i)}} = -p^{(i)},$$

следовательно,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(J)} = T \quad \text{и} \quad p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(J)} = p.$$

Получен результат, полностью совпадающий с предыдущим. (Впрочем, тождественность обоих решений можно было предсказать непосредственно на основании сопоставления обеих систем исходных уравнений задачи.) Таким образом, для двух случаев — полной изоляции системы и изохорно-изотермического сопряжения — доказано, что в условиях равновесия по всему пространству системы должны установиться однородные поля температуры и давления.

Рассматривать остальные случаи бесполезно — извлечь из их анализа какие-либо новые данные, характеризую-

щие условия равновесия, невозможно. Правда, при этом в составе уравнения принципа минимальности появились бы новые слагаемые вида  $S\delta T$  и  $V\delta p$ . Однако использование этих выражений с целью определения влияния на условия равновесия энтропии и объема исключено, так как они содержат вариации температуры и давления, которые (в отличие от энтропии и объема) принадлежат к классу величин неаддитивных. Несложное рассуждение убедит нас в том, что влияние координат состояния на условия равновесия не только не может быть установлено, но и вообще физически не может проявиться. С этой целью обратимся к помощи уже привычных для нас вспомогательных связей в виде тонких непроницаемых поверхностей (на этот раз для разделения фаз на части произвольного размера). Для нас ясно, что наложение связей никак не отразится на условиях равновесия, в то время как переменные  $S^{(i)}$  и  $V^{(i)}$  будут принимать самые различные значения (при сопутствующем изменении их числа). Трудно придумать более убедительное доказательство независимости условий равновесия от координат состояния.

О влиянии твердых границ. Здесь необходимо несколько отвлечься от основного направления анализа для обсуждения следующего вопроса. Очевидно, применение метода вспомогательных связей является правомерным только в том случае, если имеется уверенность, что наложение связи не изменяет состояния системы и не выводит ее из равновесия — такая предпосылка, конечно, всегда имеется в виду. Однако рассматриваемая ситуация (используется связь в виде непроницаемой перегородки, разделяющей систему на части) в этом смысле не совсем ясна и нуждается в специальном обсуждении. Строго говоря, имеет место нарушение физических условий, ибо, сколь бы тонка ни была перегородка, совершается замещение некоторого слоя вещества непроницаемой поверхностью. Это неминуемо должно повлечь за собой искажение поля сил межмолекулярного взаимодействия, локализованное в пределах тончайших (соизмеримых по толщине с радиусом молекулярного действия) слоев, которые непосредственно примыкают к поверхности с обеих ее сторон. В такого рода поверхностных слоях создается совершенно необычная физическая обстановка и возникают весьма специфические динамические эффекты. В принципе наличие поверхностного слоя — зоны особого состояния вещества — должно как-то отразиться на фазе

в целом. Мы, однако, будем считать, что размеры этой зоны столь малы в сравнении с размером всей фазы, что влиянием поверхностного слоя можно пренебречь. Такая постановка задачи соответствует реальным условиям — обычно протяженность фаз достаточно велика и влияние поверхностных эффектов, развивающихся на границах раздела фаз (и на границах самой системы), можно полностью игнорировать. Только в тех особых случаях, когда фаза формируется в виде мелко диспергированной среды, поверхностные эффекты становятся существенными и их непременно следует учитывать.

Однородность полей потенциалов  $T$  и  $p$ . Возвращаясь к результатам, полученным на этой стадии решения, констатируем, что установлена тождественность значений как температуры, так и давления во всех фазах (в состоянии равновесия):

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(j)} = T; \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \dots = p^{(j)} = p. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Установлено также, что условия равновесия не могут зависеть от координат состояния.

Уравнение (8.3) значительно глубже по смыслу выраженных в нем знаний, чем утверждение хорошо нам известного, непосредственно очевидного свойства однородности полей потенциалов простой системы в условиях равновесия. То новое, что свойственно уравнению (8.3), связано с гетерогенностью системы: поля потенциалов однородны, несмотря на то что система состоит из физически разнородных частей. Таким образом, гетерогенность системы не приводит к изменению основных условий равновесия, характерных для простой (термодинамической) системы (независимость от координат и однородность полей потенциалов). Специфические требования, соответствующие собственно межфазовому равновесию, остались пока вне поля нашего зрения, так как наложенная вспомогательная связь полностью исключает возможность межфазового массообменного взаимодействия.

**Межфазовое массообменное равновесие.** С целью охватить исследованием также взаимодействие через обмен веществом поступим следующим образом. Отметим две произвольно выбранные смежные (по расположению в пространстве) фазы и удалим разделяющую их непроницаемую перегородку. При этом образуется некоторая самостоятельная «малая» система, состоящая из двух фаз,

для которых открыта возможность обмена веществом сквозь естественную поверхность раздела. Контрольной поверхностью малой системы служит оболочка, сформированная в виде совокупности непроницаемых для вещества перегородок, которыми система выделяется из всего множества фаз основной «большой» системы. Это множество является по отношению к системе (конечно, малой — условимся в последующем опускать эпитет, если это не может привести к неясности) окружающей средой. Таким образом, построена двухфазная система, заключенная в оболочку, которая не препятствует термодинамическому взаимодействию с окружающей средой, но исключает возможность взаимодействия в форме обмена массой. Обсудим вопрос об условиях равновесия такой системы. Условимся отмечать величины, относящиеся к системе (малой) в целом, индексом 0 внизу, относящиеся к первой фазе — одним штрихом вверх и относящиеся ко второй фазе — двумя штрихами вверх. В состоянии равновесия должно удовлетворяться (помимо условия однородности полей потенциалов  $T' = T'' = T$ ;  $p' = p'' = p$ ) уравнение, представляющее собой аналитическое выражение принципа экстремальности применительно к условиям межфазового взаимодействия:

$$\left( \frac{\partial \Psi'}{\partial m'} \right)_{z_1, z_2} \delta m' + \left( \frac{\partial \Psi''}{\partial m''} \right)_{z_1, z_2} \delta m'' = 0,$$

или с учетом ограничения  $\delta m' + \delta m'' = \delta m_0 = 0$

$$\left[ \left( \frac{\partial \Psi'}{\partial m'} \right)_{z_1, z_2} - \left( \frac{\partial \Psi''}{\partial m''} \right)_{z_1, z_2} \right] \delta m' = 0,$$

откуда

$$\left( \frac{\partial \Psi'}{\partial m'} \right)_{z_1, z_2} = \left( \frac{\partial \Psi''}{\partial m''} \right)_{z_1, z_2}$$

Но  $(\partial \Psi / \partial m)_{z_1, z_2} = \mu$ , поэтому окончательно имеем  $\mu' = \mu'' = \mu$

Итак, условие равенства потенциалов обеих фаз распространяется и на химический потенциал. Легко показать, что это условие равносильно требованию равенства между собой химических потенциалов всех фаз. Действительно, такое обобщение следует прямо из того факта, что процедурой попарного объединения смежных фаз в единую систему можно последовательно охватить все фазы. Следовательно,

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = \dots = \mu^{(j)} = \mu. \quad (8.4)$$

Резюмируя, мы можем формулировать конечный итог нашего исследования как условие однородности полей всех потенциалов гетерогенной системы в состоянии равновесия. Разумеется, можно было включить в рассмотрение взаимодействие между всеми фазами одновременно. Для этого надо было удалить все перегородки, разделяющие фазы, и, используя свойство аддитивности массы, применить метод неопределенных множителей Лагранжа. Это сразу привело бы нас к (8.4). В сущности, пришлось бы в точности воспроизвести процедуру, с помощью которой получено (8.3). Поэтому был избран другой путь, преимущество которого состоит в том, что с большой отчетливостью проявляется важное свойство межфазового взаимодействия — независимость поведения любой пары взаимодействующих фаз от влияния всей их совокупности (из которой эта пара может быть выделена как самостоятельная система).

Комплексный метод решения. Итак, решение задачи о равновесии гетерогенной системы в условиях фазового взаимодействия доведено до конца. Однако прежде, чем продолжить исследование проблемы равновесия сложной системы, рассмотрим еще один метод решения, отличающийся по общему подходу и в некоторых отношениях — по логической структуре. Это не приведет нас к каким-либо новым результатам, но будет содействовать углублению нашего понимания существа проблемы.

Объектом исследования является гетерогенная система в условиях неравновесного межфазового взаимодействия. Изучается процесс перехода системы в состояние равновесия в различных предположениях о форме сопряжения системы с окружающей средой. Во всех случаях принимается (с учетом ранее полученных результатов), что состояние системы характеризуется однородностью и стационарностью полей температуры и давления. Взаимодействие системы с окружающей средой, если оно имеет место, естественно полагается равновесным (т. е. принимается, что источники внешнего воздействия стационарны и значения внешних и одноименных внутренних потенциалов равны между собой).

В случае изолированной системы единственным взаимодействием является неравновесный межфазовый обмен массой. Следовательно, имеем

$$dU = dU^{(1)} + dU^{(2)} + \dots + dU^{(J)} = \sum_{i=1}^J dU^{(i)} = 0,$$

где  $dU^{(i)}$  — изменение в элементарном процессе внутренней энергии фазы  $i$  — определяется в силу неравновесности процесса (см. § 2.3) в виде

$$dU^{(i)} > \mu^{(i)} dm^{(i)}, \text{ или } dU^{(i)} = \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir}^{(i)}, \quad i = 1, 2, \dots, J,$$

где  $dS_{ir}^{(i)}$  — элементарное количество энтропии, генерируемой в этом

необратимом процессе. Таким образом, для  $dU$  получаем

$$dU = \sum_{i=1}^J (\mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir}^{(i)}) = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir} = 0.$$

Второе слагаемое в правой части уравнения — величина существенно положительная, постепенно, по мере приближения к состоянию равновесия убывающая (вследствие уменьшения интенсивности генерации энтропии). Процесс установления равновесия заканчивается с обращением этой величины в нуль. Соответственно первое слагаемое (сумма элементарных химических количеств воздействия), оставаясь отрицательным, приближается к нулю снизу. Принимая во внимание, что количество воздействия равно работе с обратным знаком, воспринимаем полученный результат как условие равновесия, выражающее принцип виртуальных перемещений в аналитической форме: сумма работ, совершаемых при элементарном перемещении системы из состояния равновесия, равна нулю.

Нетрудно убедиться, что конечные соотношения сохраняют силу также во всех случаях, когда система взаимодействует (равновесно) с окружающей средой. В этих условиях

$$dU = T dS_r - p dV \text{ и } dU^{(i)} = T dS_r^{(i)} - p dV^{(i)} + \mu^{(i)} dm^{(i)} + dS_{ir}^{(i)}.$$

Здесь индекс  $r$  при первом слагаемом в правой части введен с целью отметить в явной форме, что это слагаемое представляет в уравнении элементарное изменение энтропии, обусловленное равновесным теплообменом между системой и окружающей средой (и в отличие от существенно положительного последнего слагаемого может быть как положительным, так и отрицательным). Следовательно,

$$\begin{aligned} dU &= \sum_{i=1}^J (T dS_r^{(i)} - p dV^{(i)} + \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir}^{(i)}) = T \sum_{i=1}^J dS_r^{(i)} - \\ &- p \sum_{i=1}^J dV^{(i)} + \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_r = T dS_r - p dV + \\ &+ \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir}, \end{aligned}$$

откуда получаем (как и ранее)

$$\sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{ir} = 0.$$

Таким образом, как для изолированной системы, так и при всех условиях сопряжения системы с окружающей средой получаем

$$T dS_{tr} \geq 0; \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} \leq 0. \quad (8.5)$$

Второе из этих соотношений очень естественно и просто приводит к заключению о равенстве друг другу значений всех потенциалов равновесно сосуществующих фаз. Действительно, выделим произвольно выбранную пару взаимодействующих фаз. В условиях равновесия будем иметь (обозначения прежние)  $\mu' dm' + \mu'' dm'' = 0$ , причем, очевидно,  $dm' + dm'' = 0$ . Отсюда  $(\mu' - \mu'') dm' = 0$ , или  $\mu' = \mu''$ . Последовательно перебирая все пары взаимодействующих фаз, приходим к (8.4).

Основной результат предшествующего исследования нами получен и притом (это заслуживает специального упоминания) непосредственно из уравнения, представляющего собой аналитическое выражение принципа виртуальных перемещений применительно к процессу межфазового взаимодействия. Но можно пойти дальше. Вернемся к уравнению для дифференциала внутренней энергии системы, взятой в целом, и, не выполняя в этом уравнении сокращений, перепишем его в виде

$$\begin{aligned} dU &= T dS_r - p dV + \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)} + T dS_{tr} = \\ &= T(dS_r + dS_{tr}) - p dV + \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}. \end{aligned}$$

Очевидно,  $dS_r + dS_{tr} = dS$ , где  $dS$  — полное изменение энтропии системы в элементарном процессе. Следовательно, окончательно

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}. \quad (8.6)$$

Соберем все величины, характеризующие термодинамическое взаимодействие, в одной части уравнения, а величины, характеризующие межфазовое взаимодействие, — в другой. Имеем

$$dU - T dS + p dV = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}. \quad (8.6')$$

Отнесем теперь это уравнение поочередно к различным условиям сопряжения системы с окружающей средой.

1. Изохорно-изоэнтальпийное сопряжение:  $dV=0$ ;  $dS=0$ . Уравнение принимает вид

$$dU = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}.$$

Отсюда как следствие получаем два важных результата. Прежде всего получаем уравнение, которым в рассматриваемых условиях сопряжения определяется химический потенциал,

$$\mu^{(i)} = \left( \frac{\partial U}{\partial m^{(i)}} \right)_{S, V; m^{(j)}},$$

где  $m^{(i)}$  означает, что все массы отдельных фаз, за исключением  $m^{(i)}$ , сохраняют неизменное значение. Далее, принимая во внимание, что сумма в правой части уравнения для  $dU$  есть величина не положительная, имеем  $dU \leq 0$ .

Смысл этого соотношения заключается в том, что в течение всего процесса внутренняя энергия уменьшается и с наступлением состояния равновесия принимает наименьшее возможное значение  $U_* = U_{\min}$ .

Напомним, что индексом \* отмечаются величины, относящиеся к состоянию равновесия.

2. Изохорно-изотермическое сопряжение:  $dV=0$ ,  $dT=0$ . В этом случае уравнение принимает вид

$$dU - T dS = d(U - TS) = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)},$$

или

$$dF = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}.$$

Следствия из этого уравнения представятся в виде

$$\mu^{(i)} = \left( \partial F / \partial m^{(i)} \right)_{T, V; m^{(j)}}; F_* = F_{\min}.$$

3. Изобарно-изоэнтальпийное сопряжение  $dp=0$ ,  $dS=0$ . Аналогично предыдущему получаем

$$dU + p dV = d(U + pV) = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)},$$

или

$$dI = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}.$$

Отсюда

$$\mu^{(i)} = \left( \partial I / \partial m^{(i)} \right)_{S, p; m^{(j)}}; I_* = I_{\min}.$$

4. Изобарно-изотермическое сопряжение:  $dp=0$ ,  $dT=0$ . Имеем

$$dU - T dS + p dV = d(U - TS + pV) = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)},$$



$$d\Phi = \sum_{i=1}^J \mu^{(i)} dm^{(i)}.$$

Соответственно

$$\mu^{(i)} = \left( \partial \Phi / \partial m^{(i)} \right)_{T, p; m^{(j)}}; \quad \Phi_* = \Phi_{\text{мк}}.$$

Решение доведено до конца. По логической структуре оно несколько выпадает из общей системы нашего исследования проблемы термодинамического равновесия. Кроме того, если это решение оценивать как нечто вполне самостоятельное и рассматривать его вне связи с ранее полученными результатами, то придется признать его в некоторых отношениях недостаточно строгим. Так, без какого-либо обоснования принимается предпосылка об однородности полей температуры и давления. Также без предварительного обсуждения применяется прием парного выделения взаимодействующих фаз из общей их совокупности, хотя непосредственно правомерность такого приема вовсе не очевидна.

Вместе с тем рассматриваемое решение обладает существенными достоинствами. В едином комплексе в ходе исследования одной задачи получены все основные результаты термодинамической теории равновесия гетерогенной системы. С большой отчетливостью показано, что принцип виртуальных перемещений и принципы экстремальности являются фундаментальными условиями устойчивого равновесия многофазной системы, и притом показано в такой форме, которая не оставляет места для сомнений в их глубокой внутренней родственности. Становится совершенно ясным, что они (принцип виртуальных перемещений, с одной стороны, и соответствующий принцип экстремальности, с другой) должны быть поняты как два аспекта одного и того же свойства равновесного состояния, в буквальном смысле слова — две стороны одного уравнения (8.6). С полной очевидностью показано также, что решающее значение имеет форма сопряжения системы, т. е. конкретные условия взаимодействия системы как целого с окружающей средой. Наконец, установлено, что химический потенциал определяется в виде частной производной от термодинамического потенциала (соответствующего условиям сопряжения системы с окружающей средой) по массе фазы. Несомненно, анализ такого решения, если его рассматривать как своего рода надстройку над предшествующим исследованием — надстройку, в которой естественным образом синтезируются ранее накопленные знания, является очень полезным.

**О температурной однородности.** Обратим теперь внимание на следующее обстоятельство, имеющее важное значение для всего исследования. Наши количественные выкладки выполнены в предположении, что поле температуры однородно (предпосылка совершенно необходи-

мая). Между тем фазовое взаимодействие сопровождается термическим эффектом, вообще говоря, достаточно сильным, способным ощутимо повлиять на температурные условия. Однако это соображение существенно только для начальной стадии процесса, пока его интенсивность высока. По мере приближения к состоянию равновесия системы возмущение ослабевает, и в непосредственной близости от этого состояния температурное поле с достаточным основанием допустимо считать однородным.

### 8.3. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА.

#### РАВНОВЕСИЕ ФАЗ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

**Содержание вопроса.** До сих пор мы изучали проблему равновесия только в одном аспекте — определения условий равновесия, или, иначе говоря, выяснения тех особенностей складывающейся физической ситуации, которыми обеспечивается устойчивость состояния системы. Рассмотрим теперь проблему в другом аспекте и переключим внимание с предпосылок равновесия системы на важнейшее следствие ее равновесности. Зададимся вопросом, сколько параметров многофазной многокомпонентной системы, находящейся в состоянии равновесия, допустимо рассматривать как независимые переменные, значения которых можно задавать произвольно. Этот вопрос коротко формулируется как задача о числе степеней свободы гетерогенной химически неоднородной системы.

Схема решения задачи ясна. Надлежит установить общее число параметров, соответствующих данному равновесному состоянию системы, и число зависимостей, их связывающих. Разность этих чисел, очевидно, и представляет собой ответ на поставленный вопрос. Оба числа, как уменьшаемое, так и вычитаемое, определяются условиями задачи. Но первое из них задается непосредственно через структуру системы (и, вообще говоря, через конкретные условия ее взаимодействия с окружающей средой; однако в соответствии с ранее принятой и оговоренной постановкой задачи система во всех случаях считается термодинамической). Второе же находится на основе применения общей теории к данному частному случаю.

**Число параметров.** При определении общего числа параметров с самого начала будем учитывать ограничения, налагаемые уравнениями состояния. В таком случае

в соответствии с термодинамической природой системы должны быть введены два параметра, определяющих взаимодействие системы с окружающей средой. В качестве таких параметров мы всегда будем принимать температуру и давление, так как именно через эти величины выражаются соотношения, свидетельствующие о равновесности как внешних, так и термодинамических взаимодействий между подсистемами. Внутренняя структура системы характеризуется заданием масс  $m_k^{(i)}$  всех подсистем; при этом учитывается, что каждый из химических потенциалов  $\mu_k^{(i)}$  есть однозначная функция совокупности параметров, выбранных в качестве независимых переменных. Принимается, что в общем случае все компоненты входят в состав каждой из фаз (каким-то образом распределяясь между ними; как будет видно из последующего, это предположение не влияет на конечный результат). Таким образом, имеем

$$m_1^{(i)} + m_2^{(i)} + \dots + m_k^{(i)} = \sum_{k=1}^K m_k^{(i)} = m^{(i)}.$$

В относительном представлении это уравнение примет вид

$$x_1^{(i)} + x_2^{(i)} + \dots + x_k^{(i)} = \sum_{k=1}^K x_k^{(i)} = 1,$$

где  $x_k^{(i)}$  — относительное массовое содержание (безразмерная концентрация); смысл индексов прежний.

Непосредственно ясно, что определение состава какой-либо одной фазы сводится к заданию  $K-1$  значений слагаемых  $x_k^{(i)}$ . Следовательно, число параметров, характеризующих состав системы в целом, найдется в виде произведения  $(K-1)J$ . В термодинамическом отношении состояние подсистем, как уже было сказано, определяется через фиксированные значения температуры и давления, причем в силу полной равновесности ситуации эти значения одинаковы для всех подсистем и равны значениям одноименных потенциалов внешних источников. Таким образом, полное число параметров равно сумме  $(K-1)J+2$ .

**Число связей.** Переходя к определению числа связей, обратим внимание на то, что мы уже учли связи, содержащиеся не только в уравнениях состояния, но и в требовании однородности полей температуры и давления

(заменяя множества значений, соответствующих числу подсистем, одним значением для каждой переменной). Но условие однородности полей потенциалов межфазового взаимодействия пока не нашло отражения в наших рассуждениях. Следует определить число соответствующих связей. Что же касается химической неоднородности системы, то здесь это ее свойство вообще не надо принимать во внимание, так как анализ закономерностей любых происходящих химических превращений не может привести к каким-либо новым связям между параметрами. На первый взгляд это утверждение представляется странным. Однако несложное рассуждение показывает, что оно справедливо при всех обстоятельствах.

Суть дела заключается в том, что мы вводим в рассмотрение не все составляющие данной системы, а только те из них, которые являются ее компонентами в ранее установленном (см. § 1.3) строгом смысле, — вещества, необходимые и достаточные для образования в данных условиях (т. е. в условиях реализуемости определенных химических превращений) исследуемой системы как совокупности всех ее реально существующих химических составных частей. Соотношения, выражающие количественные закономерности происходящих реакций, связывают исходную совокупность веществ с системой в ее конечном равновесном состоянии. Иными словами, число веществ, именуемых компонентами, равно полному их числу за вычетом числа связей, выраженных в этих соотношениях. Таким образом, действительно, при определении числа степеней свободы системы нет необходимости учитывать ее химическую неоднородность, и, следовательно, структурная сложность системы проявляется только в виде связей, соответствующих межфазовому взаимодействию.

**Число степеней свободы.** Поскольку все компоненты считаются распределенными по всем фазам, общее число связей для системы в целом определится в виде  $(J-1)K$ . Это прямо следует из того, что для каждого из  $K$  компонентов условие межфазового равновесия  $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(J)}$  приводит к системе независимых уравнений  $\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(j)}$ ,  $j=2, 3, \dots, J$  числом  $J-1$ . Вычитая это выражение из ранее полученного выражения для полного числа параметров, находим число степеней свободы в виде

$$N = (K-1)J + 2 - (J-1)K,$$

или

$$N = K + 2 - J. \quad (8.7)$$

Это уравнение, значение которого для термодинамики гетерогенных химически неоднородных систем трудно сразу оценить, вошло в науку под названием *правило фаз Гиббса*. Обсудим некоторые характерные его свойства. Прежде всего надо установить, что исходное предположение, согласно которому все компоненты распределены по всем фазам, отнюдь не обязательно, ибо конечный результат от него не зависит (и принято оно только из соображений удобства вывода). Это следует из того очевидного факта, что если некоторые компоненты не входят в те или иные фазы, то общее число параметров и число связывающих их зависимостей уменьшаются одинаковым образом. Мы приходим к заключению, что правило фаз определяет число степеней свободы системы через число ее структурных характеристик однозначно. Но вместе с тем необходимо принять во внимание следующее.

Численное слагаемое в правой части уравнения характеризует число внешних взаимодействий разного рода. Для термодинамической системы в общем случае оно равно двум — именно это значение и принято в уравнении. Однако возможны физические условия, в которых это слагаемое получает другое значение. Так, если система состоит из *конденсированных* — твердых и (или) жидких — *веществ*, то обычно можно удовлетвориться приближением, в котором допустимо пренебречь деформационной работой, и соответственно положить, что имеет место лишь одно термическое взаимодействие. В случае, когда фаза формируется как мелкодисперсная (пузырьки, капли), число произвольно задаваемых параметров возрастает на единицу, так как существенное влияние на условия равновесия начинает оказывать характерный размер этой фазы.

Таким образом, более подробный анализ (8.7) показывает, что значение слагаемого, посредством которого число структурных характеристик системы связывается с числом ее степеней свободы, изменяется в пределах от единицы до трех в зависимости от специфических особенностей физической ситуации. Тем не менее следует подчеркнуть, что представление правила фаз в виде уравнения (8.7), в котором численному слагаемому приписано одно определенное значение, равное двум, является вполне оправданным, так как именно это значение относится к основному общему случаю, встречающемуся значительно чаще, чем какие-либо другие.

Теперь обратим внимание на следующее обстоятельство. Решая (8.7) относительно числа фаз, получаем  $I = K + 2 - N$ . Но число степеней свободы есть величина существенно положительная. Следовательно,  $I \leq K + 2$  — это весьма интересное соотношение.

**Однокомпонентная система.** Воспользуемся уравнением (8.7) как основой для исследования простейшего, но весьма поучительного и практически чрезвычайно важного случая гетерогенной системы, представляющей собой совокупность фаз *чистого вещества*. В этих условиях (многофазной химически однородной системы), очевидно, надо положить  $K = 1$ . Уравнение (8.7) принимает вид

$$N = 3 - I. \quad (8.7')$$

Отсюда непосредственно следует, что число фаз ограничено условием  $I \leq 3$ . Очевидно, это означает, что реальной формой существования чистого вещества является одно-, двух- или трехфазная система. Рассмотрим последовательно все эти три случая.

1.  $I = 1$ ;  $N = 2$ . Мы пришли к случаю простой, т. е. химически однородной, гомогенной термодинамической системы, которая ранее была для нас основным объектом изучения. В точном соответствии с нашими знаниями о свойствах такой системы она определена здесь как система, обладающая двумя степенями свободы. Следовательно, любые два параметра, определяющие состояние системы (в качестве таковых мы всегда будем принимать температуру и давление, т. е. именно те параметры, при посредстве которых выражаются условия равновесности как состояния самой системы, так и взаимодействия ее с окружающей средой), могут принимать любые произвольно задаваемые значения. Это означает, что фигуративные точки, отображающие состояние простой системы, могут, принципиально говоря, плотно заполнить неограниченное пространство состояний и, следовательно, полностью покрыть каждую из координатных плоскостей. Разумеется, при этом пространство состояний (равно как любая координатная плоскость) разбивается на области, соответствующие реально существующим фазам. Заметим, что в теории фазовых равновесий применительно к системе с двумя степенями свободы иногда употребляется термин *бивариантная* (или *дивариантная*) система.

2.  $I = 2$ ;  $N = 1$ . Двухфазная система обладает одной степенью свободы. Иначе говоря, в условиях двухфазной системы сохраняется свобода выбора значения только одного

из параметров, определяющих ее состояние. Отсюда всегда следует, что обязательной предпосылкой возможности равновесного сосуществования двух фаз чистого вещества является строгое соответствие между значениями параметров, которыми определяется состояние системы. Фиксированному значению температуры  $T$  можно сопоставить единственное значение давления, соответствующее межфазовому равновесию,  $p = p(T)$ ; и обратно — заданием давления однозначно определяется температура равновесного сосуществования фаз  $T = T(p)$ . Двухфазная однокомпактная система *моно(уни)вариантна*. Легко видеть, что в отличие от предыдущего для двухфазной системы фигуративными являются не все точки пространства состояния, а только принадлежащие поверхности, на которой выполняются условия равновесия (т. е. выдерживается соответствующее соотношение между параметрами). На координатной плоскости  $p, T$  этому соответствуют точки строго определенного кривой  $p = f(T)$ .

3.  $J=3; N=0$ . В этих предельных условиях, когда чистое вещество сформировано из трех, т. е. наибольшего физически возможного (в состоянии равновесия) числа фаз, система не обладает ни одной степенью свободы. Это означает, что произвол в отношении выбора значения параметров полностью исключен. Состояния, в которых возможно равновесное сосуществование трех фаз чистого вещества, предопределены самой его природой. Таким образом, трехфазная однокомпонентная система является *инвариантной*. Любое отклонение от значений параметров, соответствующих рассматриваемым условиям, представляет собой нарушение обязательной предпосылки равновесного сосуществования трех фаз — трехфазная структура теряет устойчивость и исчезновение одной из фаз (по крайней мере) становится неизбежным. Непрерывное изменение состояния чистого вещества в форме трехфазной системы физически невозможно. Мы видим, следовательно, что трехфазную химически однородную систему надо рассматривать как особое состояние чистого вещества, выделяющееся сложностью своей структуры из непрерывного множества более простых (одно- и двухфазных) окружающих его состояний. Это — прямой вывод из правила фаз. Но надо дать себе отчет в том, что правило фаз отнюдь не исключает принципиальную возможность существования других трехфазных состояний (т. е. возможности возникновения различных комбинаций параметров, при которых возможно равновесное сосуществование трех фаз). Разуме-

ется, в пространстве состояний эти особые условия (если они существуют) должны быть отображены дискретно расположенными фигуративными точками, разделенными областями, в которых такого рода условия не могут иметь места. Вопрос о том, реализуются ли интересующие нас состояния в действительности, решается опытом. Следующие опытные факты можно считать установленными с полной достоверностью.

Для каждого вещества существует своя специфическая комбинация значений параметров, характеризующих условия, в которых все три агрегатных состояния чистого вещества — твердое, жидкое и газообразное — образуют равновесную систему. Эта комбинация является единственной. Однако если вещество способно образовать различные фазы одного и того же агрегатного состояния (см. § 1.3), то возможно возникновение и других устойчивых трехфазных состояний. Система, представляющая собой совокупность трех агрегатных состояний, занимает особое место и характеризуется как фундаментальное состояние.

**Диаграмма фазовых равновесий чистого вещества.** Изучение свойств многофазных однокомпонентных систем на основе правила фаз привело нас к некоторым соотношениям между потенциалами термодиформационной системы — температурой и давлением. Очень полезно обратиться к графическому отображению этих соотношений на координатной плоскости  $p, T$ . Совокупность всех характерных фигуративных точек, т. е.  $p, T$ -диаграмма фазовых равновесий, образует одну общую, объединяющую в себе все отдельные результаты картину, анализ которой в большой мере способствует правильному пониманию смысла получаемых закономерностей, глубине и цельности системы физических представлений.

В качестве полюса всего построения естественно выбрать фигуративную точку, соответствующую фундаментальному состоянию вещества, — единственную точку, которая одновременно отображает все три равновесно сосуществующие агрегатные состояния вещества. Эту точку принято называть *фундаментальной тройной точкой* (для краткости ее называют фундаментальной, а также, если это не может привести к недоразумению, просто тройной точкой). Как следует из ранее изложенного, фундаментальная тройная точка окружена фигуративными точками, которые соответствуют более простому (одно- или двухфазному) состоянию вещества и плотно покрывают координатную плоскость  $p, T$ . Произвольно выбранная точка, отображаю-

щая состояние с независимо заданными значениями потенциалов  $T$  и  $p$ , конечно, принадлежит области однофазного состояния. Более сложное двухфазное состояние отображается точками, которые удовлетворяют условию равновесного сосуществования соответствующих агрегатных состояний. Такие точки (об этом уже упоминалось) выделяются на диаграмме  $p, T$  в виде непрерывных линий, удовлетворяющих уравнению равновесия  $p=f(T)$ . Очевидно, рассматриваемые кривые, принадлежащие одновременно двум областям различного агрегатного состояния, представляют собой *линии раздела* этих областей. Вместе с тем — и это очень важно для дальнейшего — они определяют непрерывный ряд состояний *равновесного фазового перехода*.

Нетрудно убедиться, что в соответствии с числом различных комбинаций попарно взятых агрегатных состояний должны существовать три кривые  $p=p(T)$  фазового равновесия. Действительно, посредством простого последовательного перебора получаем следующие двухфазные состояния и соответствующие им кривые: твердое — жидкое,  $p=p_1(T)$ ; жидкое — газообразное,  $p=p_2(T)$ ; твердое — газообразное,  $p=p_3(T)$ . Непосредственно ясно, что фундаментальная тройная точка, в которой сосуществуют все три агрегатных состояния, представляет собой общую точку пересечения кривых. Таким образом, общая схема диаграммы фазовых равновесий представляется в виде полюса (фундаментальной точки), из которого исходят три кривые фазового равновесия, каждая в своем направлении, определяемом соответствующим уравнением  $p=p_i(T)$ . Из фундаментальной точки возможен непрерывный переход вещества в форме двухфазной системы вдоль кривой равновесия в другие тройные точки (если они существуют). Для иллюстрации на рис. 8.1 представлена типичная  $p, T$ -диаграмма фазовых равновесий чистого вещества.

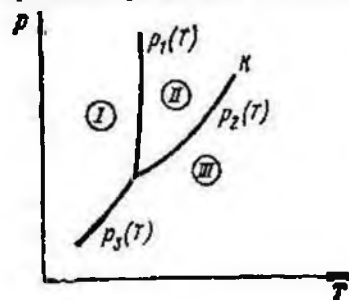


Рис. 8.1

Знания, полученные нами до сих пор, создают некоторую основу для объяснения свойств этих диаграмм только в главных общих чертах. При более подробном рассмотрении обнаруживаются особенности, происхождение которых остается для нас неясным (например, различия в конфигурации кривых равновесия; обрыв одной из кривых в

точке  $K$ ). Существенного развития и углубления знаний о равновесном межфазовом взаимодействии можно достигнуть при систематическом изучении равновесных фазовых превращений, к рассмотрению которых мы теперь перейдем. При этом диаграмма фазовых равновесий будет нами использована как средство упорядочения наших исследований и выбора наиболее рационального их направления.

#### 8.4. АГРЕГАТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ. ОТОБРАЖЕНИЕ АГРЕГАТНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА КООРДИНАТНЫХ ПЛОСКОСТЯХ ПОТЕНЦИАЛ—ПОТЕНЦИАЛ

**Основные понятия и термины.** Разнообразные, различающиеся по форме внешнего проявления изменения внутренней структуры вещества, именуемые фазовыми превращениями, представляют собой особый, глубоко своеобразный процесс. Процесс этот характеризуется той замечательной особенностью, что он может совершаться при полной неизменности внешних физических условий — постоянной температуре и постоянном давлении — и обнаруживается как скачкообразное изменение свойств вещества. Именно эти черты общности и служат основанием для объединения разных, порой весьма несходных явлений в понятие фазового превращения. Вместе с тем при внимательном рассмотрении вскрывается важный, в термодинамическом отношении очень существенный признак различия, по которому фазовые превращения естественным образом классифицируются как два рода явлений. Специфической особенностью фазовых превращений первого рода является скачкообразное изменение координат состояния — скачок энтропии и скачок объема. Фазовые превращения второго рода не связаны с разрывом значения координат — скачок испытывают их первые производные. Основными, весьма широко распространенными и хорошо изученными являются процессы первого рода, и именно их имеют в виду, когда говорят о различных фазах вещества и переходах его из одного фазового состояния в другое. Если речь идет о процессах второго рода, то это особо оговаривается.

Как и другие изменения состояния, обычно в естественных условиях фазовые превращения совершаются в форме неравновесных процессов. Именно таковы хорошо известные всем по бытовой и технической практике агрегатные превращения. Однако при построении строгой теории фазовых превращений объектом исследования является равновесное изменение состояния. Условимся называть равно-



весную (обратимую) форму фазового превращения *фазовым переходом* без специального дополнительного подчеркивания квазистатического характера процесса. Итак, переходим к непосредственному изучению фазовых переходов (первого рода).

Прежде всего выясним условия процесса, предопределяемые самим содержанием понятий. Фазовый переход может совершаться только в состоянии равновесного сосуществования двух фаз (короче, в условиях фазового равновесия) под влиянием равновесного внешнего термодинамического воздействия стационарных источников ( $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ). При этом происходит перераспределение массы вещества между его фазами, сопровождающееся изменением энтропии двухфазной системы в целом. Процесс может совершаться в двух взаимно противоположных направлениях без изменения (точнее, при сколь угодно малом изменении) внешних условий. При обращении направления все количественные изменения, произошедшие в системе, меняют свой знак на противоположный, сохраняя неизменное абсолютное значение. Условимся относительно терминологии. Будем называть прямым то направление, при котором энтропия возрастает и, следовательно, для сохранения неизменных условий необходим подвод теплоты. Иначе говоря, прямой фазовый переход является *эндотермическим процессом*, обратный переход — *экзотермическим*, связанным с выделением теплоты (подлежащей удалению). Договоримся называть низшей ту фазу, масса которой при прямом направлении перехода уменьшается, соответственно высшей будем называть вторую фазу с возрастающей массой. Согласимся отмечать, как и ранее, величины, относящиеся к первой (низшей) фазе, одним штрихом вверху, а ко второй (высшей) фазе — двумя штрихами. Очевидно, основные количественные соотношения, характеризующие фазовый переход, представятся (применительно к элементарному процессу) в виде  $dm' < 0$ ,  $dm'' > 0$ , при этом (в силу  $dm' + dm'' = 0$ ) имеем  $|dm'| = dm'' = dm$ ;  $dS' < 0$ ,  $dS'' > 0$ , причем по определению  $dS' + dS'' > 0$ , или в удельных величинах  $(s'' - s') dm > 0$ . Отсюда вследствие положительности  $dm$  получаем  $s'' - s' > 0$ , или  $\Delta s > 0$ . Здесь  $\Delta s \equiv s'' - s'$  — скачок удельной энтропии. По аналогии вводим обозначение  $\Delta v \equiv v'' - v'$  — скачок удельного объема.

Скачок энтропии по определению является величиной положительной. В отношении скачка объема никакие дополнительные соглашения уже невозможны, и его знак

зависит от свойств вещества. Как показывает опыт, скачок объема также относится к числу характеристик тела, имеющих положительное значение; исключения составляют очень немногие вещества, которые в условиях фазового перехода твердое тело — жидкость находятся в аномальном состоянии (к числу этих исключений принадлежит вода). Скачок удельной энтропии определяет тепловой эффект фазового превращения — теплоту *фазового перехода*  $r$ , которая выражается через изменение энтропии в виде

$r = \int_{s'}^{s''} T ds$ , или в связи с изотермическим характером процесса

$$r = T(s'' - s') \equiv T\Delta s. \quad (8.8)$$

Интересно, что знак теплового эффекта фазового превращения определяется в строгом соответствии с принципом Ле-Шателье — Брауна (см. § 7.4). В случае прямого процесса первичным внешним воздействием, выводящим систему из состояния равновесного сосуществования фаз, является подвод теплоты при постоянном давлении, т. е. возмущение, стремящееся вызвать повышение температуры системы. Система реагирует на это воздействие переходом вещества из низшей фазы в высшую, т. е. таким изменением, которое связано с поглощением теплоты и, следовательно, направлено в сторону нейтрализации возмущения. Совершенно аналогично в условиях обратного процесса охлаждение под влиянием отвода теплоты нейтрализуется выделением теплоты. Итак, тепловой эффект фазового превращения всегда имеет такой знак, при котором реакция системы на внешнее воздействие проявляется как противодействие.

**Специфика процесса фазового перехода.** Скачкообразный характер изменения энтропии и объема является убедительным свидетельством глубокого своеобразия реакции вещества на внешнее воздействие (подвод теплоты) в ходе фазового превращения. Каждый элемент вещества, охватываемый процессом фазового превращения, претерпевает (независимо от поведения смежных с ним элементов) в полном объеме изменение свойств; параметры сразу принимают значения, соответствующие новому фазовому состоянию. Такая форма процесса изменения состояния вещества возможна только при том условии, если сообщенная теплота не распределяется равномерно по всей его массе (что имело бы своим следствием постепенное накопление изменений состояния всей массы в целом), а воспри-

нимается отдельными элементами. Собственно именно в этом (в концентрировании внешнего теплового воздействия малыми частями вещества) надо искать причину превращения первоначально простой гомогенной системы в совокупность двух сосуществующих подсистем с различными свойствами. (Рассуждения, изложенные здесь применительно к прямому процессу, разумеется, сохраняют силу при его обращении).

**Отображение агрегатных переходов на  $p, T$ -диаграмме.** Вернемся к рассмотрению свойств фазовых переходов и сосредоточим теперь внимание на основной, наиболее важной их форме — агрегатных превращениях. При этом будем представлять себе  $p, T$ -диаграмму фазовых равновесий (рис. 8.1). Рассмотрим последовательно все три случая агрегатного превращения.

1. Переход из твердого состояния в жидкое — *плавление* (обратный переход — *затвердевание*). На диаграмме фазовых равновесий этот процесс представляется в виде перемещения отображающей точки из области  $I$  в область  $II$ , причем происходит пересечение линии раздела фаз  $p_1(T)$  слева направо (при обратном переходе — справа налево). Прямой процесс связан с поглощением *теплоты плавления*  $r_{1-2}$ , обратный — с выделением *теплоты затвердевания*  $r_{2-1}$ . Очевидно,  $r_{2-1} = -r_{1-2}$ . Линия раздела фаз круто восходит вверх: для нормальных тел слева направо, для аномальных — справа налево.

2. Переход из жидкого состояния в газообразное — *испарение* (или *парообразование*, обратный переход — *конденсация*). На  $p, T$ -диаграмме процесс отображается в виде перехода из области  $II$  в область  $III$  с пересечением линии раздела фаз  $p_2(T)$ . Тепловой эффект фазового превращения характеризуется *теплотой парообразования*  $r_{2-3}$  (соответственно *теплотой конденсации*  $r_{3-2} = -r_{2-3}$ ). Линия  $p_2(T)$  не слишком круто восходит слева направо и всегда (для всех веществ) обрывается в некоторой точке  $K$ , называемой *критической точкой*. Таким образом, линия фазовых переходов жидкость — пар представляет собой криволинейный отрезок, соединяющий фундаментальную тройную точку с критической точкой.

3. Переход из твердого состояния в газообразное (минуя жидкое состояние) — *сублимация* (обратный переход — *десублимация*). На диаграмме  $p, T$  — переход из области  $I$  в область  $III$  с пересечением линии  $p_3(T)$ . Тепловой эффект процесса — *теплота сублимации* (*теплота десублимации*). Линия  $p_3(T)$  восходит слева направо несколько

круче, чем линия  $p_2(T)$ , так что кривая, обозначающая границу между областью газообразного состояния вещества и областью его конденсированных состояний, в точке перехода линии  $p_3(T)$  в линию  $p_2(T)$ , т. е. в тройной точке, испытывает излом. Заметим, что газообразная фаза в состояниях, не слишком удаленных от фазового перехода, называется *паром* (отсюда термин *парообразование*). В состоянии равновесия системы жидкость — пар газообразная фаза называется *насыщенным паром*. Само состояние равновесия называют *состоянием насыщения*, а соответствующие параметры — *температурой и давлением насыщения*.

Рассмотрим подробнее свойства полученной нами общей картины агрегатных превращений, и в первую очередь отметим, что теплота фазового превращения в окрестностях тройной точки обладает свойством аддитивности:  $r_{1-3} = r_{1-2} + r_{2-3}$ . Этот хорошо известный из опыта факт легко может быть обоснован теоретически. С этой целью представим себе круговой процесс, который на диаграмме  $p, T$  отображается замкнутым контуром, включающим в себя фундаментальную точку (причем все точки, отображающие промежуточные состояния, располагаются сколь угодно близко от этой точки). Очевидно, для такого процесса справедливо уравнение

$$r_{1-2} + r_{2-3} + r_{3-1} = \oint dU,$$

или

$$r_{1-2} + r_{2-3} + r_{3-1} = 0.$$

Но отсюда непосредственно следует —  $r_{3-1} = r_{1-2} + r_{2-3}$ , что эквивалентно уравнению  $r_{1-3} = r_{1-2} + r_{2-3}$ . Это уравнение по существу представляет собой определение  $r$  как величины аддитивной.

**Уравнение Клапейрона—Клаузиуса.** Перейдем к анализу конфигурации линии раздела фаз. Здесь точная и ясная информация может быть получена в форме уравнения, определяющего вид кривых. Возможны разные способы вывода этого уравнения. Мы будем рассуждать следующим образом. Любая точка линии  $p_i(T)$  отображает равновесно сосуществующие фазовые состояния, и, следовательно, в ней удовлетворяются все условия межфазового равновесия, в том числе (оставшееся до сих пор вне поля нашего зрения) условие равенства химических потенциалов обеих фаз. Но это условие может сохраняться вдоль всей кривой, т. е. равенство величин, имеющее место в данной точке, не будет нарушено при переходе в смежную точку

только в том случае, если одновременно равны и дифференциалы этих величин. Таким образом, в каждой точке кривой должны выполняться требования  $\mu' = \mu''$  и  $d\mu' = d\mu''$ , где, как и ранее,  $\mu$  — химический потенциал.

Как было установлено (7.4), химическим потенциалом в любых физических условиях является удельное значение свободной энтальпии. Мы приходим к уравнению, которое, сохраняя ранее принятые обозначения, запишем в виде

$$d\varphi' = d\varphi'', \text{ или } -s'dT + v'dp = -s''dT + v''dp.$$

Обратим внимание, что условие равенства термодинамических потенциалов выполняется автоматически, так как линия принадлежит одновременно обеим фазам и соответственно  $T' = T'' = T$ ;  $p' = p'' = p$ . Решая уравнение, получаем

$$(s'' - s')dT = (v'' - v')dp,$$

отсюда окончательно

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (8.9)$$

Переходя к теплоте фазового превращения  $r = T\Delta s$ , перепишем (8.9) в виде

$$dp/dT = r/(T\Delta v). \quad (8.9')$$

Мы пришли к уравнению, впервые найденному Клапейроном и затем теоретически доказанному Клаузиусом. В науку оно вошло под названием *уравнения Клапейрона — Клаузиуса*. Оно представляет собой дифференциальное уравнение линии фазового равновесия. Этим уравнением угловой коэффициент касательной к кривой определяется в каждой ее точке через температуру и две основные характеристики процесса фазового перехода — теплоту фазового превращения и скачок удельного объема. Обе эти величины являются однозначными функциями температуры, вид которых неизвестен, вследствие чего интегрирование уравнения становится невозможным. Поэтому приходится удовлетвориться общими оценками, которые, однако, создают достаточные основания для полезных выводов о свойствах процесса.

Определим вначале знак производной. Выражение в правой части уравнения состоит из трех сомножителей. Первый из них, абсолютная температура  $T$  — величина существенно положительная; второй, теплота фазового превращения  $r$  — величина положительная по определению. Что касается третьего множителя, скачка удельного объ-

ема  $\Delta v$ , то для переходов из конденсированного состояния в газообразное (жидкость — пар и твердое тело — пар) он всегда является величиной положительной, и только в условиях перехода твердое тело — жидкость этот множитель, сохраняя в подавляющем большинстве случаев положительный знак, для аномальных тел становится отрицательным. Этими данными общая ориентация линии фазовых равновесий определяется полностью.

**Конфигурация линий фазового равновесия.** Сопоставляя конфигурацию всех трех линий, принимаем во внимание следующее обстоятельство. В окрестности фундаментальной тройной точки удельные объемы конденсированных фаз на несколько порядков меньше удельного объема газообразной фазы. Соответственно знаменатель выражения в правой части (8.9') в случае перехода твердое тело — жидкость весьма мал в сравнении с его значениями в обоих других случаях. Поэтому  $p$ ,  $T$ -диаграмма фазовых равновесий, на которой линии  $p_2(T)$  и  $p_3(T)$  представлены (в избранном масштабе) кривыми умеренной кривизны, характеризуется почти вертикальным направлением линии  $p_1(T)$ , исходящей из тройной точки.

Сравним теперь конфигурации кривых  $p_2(T)$  и  $p_3(T)$ . В условиях приближения к тройной точке сверху по кривой  $p_2(T)$  и снизу по кривой  $p_3(T)$  можно считать скачки удельного объема одинаковыми в обоих случаях, так как удельные объемы конденсированных фаз пренебрежимо малы в сравнении с удельным объемом пара (общим для обеих кривых:  $\Delta_2 v = \Delta_3 v = v$ , где  $v$  — удельный объем пара в тройной точке). Но это означает, что различие конфигураций сопоставляемых кривых в окрестности тройной точки всецело определяется неодинаковостью значения теплот превращения  $r_{2-3}$  и  $r_{1-3}$ , причем, как нам известно, эти величины связаны соотношением  $r_{1-3} = r_{2-3} + r_{1-2}$  и, следовательно,  $r_{1-3} > r_{2-3}$ .

Таким образом, из двух пересекающихся линий  $p_2(T)$  и  $p_3(T)$  первая является более пологой.

**Критическое состояние.** Мы подробно рассмотрели  $p$ ,  $T$ -диаграмму фазовых равновесий и нашли рациональное объяснение некоторых ее основных черт. Теперь нам предстоит сосредоточить внимание на своеобразной особенности линий равновесия фаз жидкость — пар, пока еще совершенно не затронутой обсуждением, — линии эти заканчиваются (обрываясь без какого-либо явно выраженного продолжения) в некоторой, строго определенной для каждого данного вещества критической точке  $K$ . Круг вопро-

сов, связанных с фактом существования *критического состояния*, с присущими этому состоянию особенностями образует самостоятельную исключительно сложную проблему, изучение которой до сего времени (т. е. более чем за столетний период) не привело к созданию законченной последовательной теории — во всяком случае, такой теории, которую можно было бы считать достаточной основой для решения всех возникающих задач. Не входя в подробное рассмотрение существующей теории, которую принято называть классической, ограничимся обсуждением ее главных наиболее принципиальных результатов.

В качестве исходного примем следующий опытный факт (и это соответствует историческому ходу событий): при перемещении вдоль линии фазового равновесия  $p_2(T)$  по мере удаления от фундаментальной тройной точки происходит непрерывное ослабление различия свойств сосуществующих фаз — это отчетливо проявляется в монотонном уменьшении скачков удельного объема и удельной энтропии (т. е. теплоты фазового перехода  $r_{2-3}$ ). В некоторой, вполне определенной для каждого вещества точке свойства обеих фаз становятся тождественными и фазы делаются неразличимыми. Одновременно исчезает поверхность раздела фаз (существование которой обусловлено именно различием их физических свойств) вместе с таким характерным динамическим эффектом, как *поверхностное натяжение*.

Следует отметить, что установление факта исчезновения при некоторой фиксированной температуре поверхностного натяжения по справедливости надо оценить как рождение всего учения о критических явлениях. Факт этот был обнаружен в 1860 г. Д. И. Менделеевым (который назвал температуру исчезновения поверхностного натяжения и теплоты испарения температурой «абсолютного кипения»). Менее чем через 20 лет уже были разработаны основы термодинамической теории критических явлений (Дж. В. Гиббс, 1876 г.; А. Г. Столетов, 1879 г.).

Центральная идея теории критических явлений заключается в понимании критического состояния как совокупности сосуществующих равновесных фаз в условиях, когда все их свойства становятся совершенно тождественными, или, что равносильно, как однородной системы в особой физической ситуации, которая характеризуется тем, что система находится на границе устойчивости по отношению к возможным вариациям ее параметров. Дж. В. Гиббс [8] дал тщательный анализ особенностей такого рода предельной ситуации; ее специфика количественно выражается в том, что неравенства, в обычных

условиях представляющие собой критерии устойчивости, вырождаются в равенства, определяющие свойства системы на границе устойчивости. Таким образом, мы приходим к следующим уравнениям, характеризующим свойства критического состояния:

$$(\partial p / \partial v)_T = 0, (\partial T / \partial s)_p = T / c_p = 0.$$

(Разумеется, рассматриваются только те критерии устойчивости, которые соответствуют сопряжению системы по потенциалам.) Дополнительно к двум этим условиям получаем еще одно как прямое следствие первого из них. Согласно (3.35) имеем

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v.$$

Отсюда в связи с  $(\partial p / \partial v)_T = 0$  находим  $(\partial T / \partial v)_p = 0$  [производная  $(\partial T / \partial p)_v$ , несомненно, — величина конечная].

Полученные уравнения в совокупности характеризуют *критическую фазу* как систему, обладающую очень необычными свойствами — неограниченной сжимаемостью, неограниченной термической расширяемостью и бесконечно большой теплоемкостью при постоянном давлении (т. е. свойствами, характерными для двухфазной системы в состоянии равновесия, для которой все производные от  $p$  при  $T = \text{const}$  и от  $T$  при  $p = \text{const}$ , очевидно, должны обращаться в нуль; подробнее см. немного ниже). Еще одно важное уравнение может быть получено на основе анализа неравенства (7.9), которое выражает необходимые и достаточные условия устойчивости однородной системы и должно удовлетворяться в самых общих предположениях. Прежде всего выберем в качестве независимых переменных температуру и объем и отнесем неравенство к изотермическим условиям; при этом

$$\Delta p \Delta v < 0.$$

Далее, учитывая, что  $p = p(T, v)$  и  $T = \text{const}$ , разложим  $\Delta p$  в ряд по степеням  $\Delta v$ ; будем иметь

$$\begin{aligned} \Delta p \Delta v = & \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T (\Delta v)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T (\Delta v)^3 + \\ & + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_T (\Delta v)^4 + \dots < 0. \end{aligned}$$

Рассматриваемое неравенство, справедливое для устойчивой системы во всех случаях, должно выполняться независимо от знака  $\Delta v$ . Очевидно, это возможно только при



том условии, если старший член ряда одновременно удовлетворяет двум требованиям: величина  $\Delta v$  должна входить в него в четной степени, а соответствующая производная от давления по объему должна быть отрицательной. В обычном устойчивом состоянии гомогенной системы оба эти требования явным образом выполняются, так как старшим членом разложения является первое слагаемое, содержащее  $\Delta v$  во второй степени и первую производную  $(\partial p/\partial v)_T$  — величину заведомо отрицательную. В критическом состоянии первое слагаемое отпадает и старшим членом ряда становится второе слагаемое, в состав которого множитель  $\Delta v$  входит в третьей степени. Это означает, что одновременно с первым должно отпасть и второе слагаемое, или, иначе говоря, одновременно с первой производной  $(\partial p/\partial v)_T$  должна обратиться в нуль и вторая производная  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T$ . [Кроме того, возникает требование  $(\partial^3 p/\partial v^3)_T < 0$ .] Таким образом, получено еще одно уравнение  $(\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0$ .

Сопоставляя полученные результаты, видим, что критическое состояние может быть определено совокупностью двух независимых уравнений:

$$(\partial p/\partial v)_T = 0; (\partial^2 p/\partial v^2)_T = 0. \quad (8.10)$$

Следует дать себе ясный отчет в том, что уравнениями (8.10) выделяется не какая-либо ограниченная область, а именно состояние — единственное, вполне конкретное. Действительно, всей совокупностью установленных признаков критическая фаза чистого вещества характеризуется как гомогенная химически однородная (т. е. однофазная однокомпонентная) система, подчиненная двум дополнительным условиям и, следовательно, инвариантная. Такая система может существовать только при строго фиксированных значениях параметров состояния. Ее отображением в пространстве состояний (и соответственно на координатных плоскостях) служит определенная (критическая) точка. На этом мы закончим рассмотрение вопроса об особенностях критического состояния. Немного ранее было отмечено, что термодинамика еще до сих пор не располагает законченной теорией этих явлений. Объяснение такому положению вещей надо искать в том, что совершенно необычные свойства критического состояния как гомогенной системы (и прежде всего отсутствие определенной явно выраженной прямой реакции системы на внешнее воздействие) и сильнейшей степени осложняют исследование. Особенно большие трудности возникают при проведении экс-

перимента (из-за чрезвычайно больших времен релаксации неоднородностей и крайней чувствительности системы к внешним воздействиям).

**Фазовый переход.** Мы довольно подробно рассмотрели  $p, T$ -диаграмму фазовых равновесий, т. е. все многообразие точек, отображающих в координатной плоскости  $p, T$  состояния, в которых возможно осуществление равновесного фазового (в сущности, агрегатного) превращения вещества. Теперь сосредоточим внимание на самом акте фазового перехода. С количественной стороны межфазовое взаимодействие определяется соотношением (обозначения прежние)

$$\phi' dm' + \phi'' dm'' \leq 0, \text{ или } \Delta \phi dm \leq 0,$$

где  $\Delta \phi$  — абсолютное значение разности химических потенциалов,  $dm = |dm^{(i)}|$  (поток вещества пронизывает поверхность раздела фаз в направлении от большего потенциала к меньшему в полном соответствии с общим правилом определения относительной величины взаимодействующих потенциалов). Знак равенства относится к предельному случаю равновесия (квазистатического процесса). Физический смысл этого неравенства ясен — из двух фаз более устойчивой является та, которая характеризуется меньшим значением термодинамического (конкретно, изобарно-изотермического) потенциала. При наличии разности потенциалов, если только нет обстоятельств, препятствующих возникновению взаимодействия (пространственная разобщенность фаз, непроницаемость поверхности раздела), или особых физических условий, затрудняющих его проявление, непременно возникает процесс перехода вещества из фазы с более высоким потенциалом в фазу с меньшим потенциалом. Легко видеть, что перед нами характерный пример реализации принципа минимальности термодинамического потенциала.

Итак, если двухфазная система находится в состоянии устойчивого равновесия и, следовательно, отображается на  $p, T$ -диаграмме некоторой точкой, расположенной на одной из линий фазового равновесия, то для возбуждения процесса фазового перехода необходимо приложить внешнее воздействие. Если применить термодинамическое воздействие, регулируемое так, чтобы поддерживать равновесие (т. е. обеспечить условия  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), то возникает процесс межфазового обмена в той именно форме, в какой мы его изучаем под названием фазового пере-



да — квазистатический процесс перераспределения массы в изобарно-изотермических условиях. При подводе теплоты масса переходит из низшей фазы в высшую, при отводе — в обратном направлении. Развитие процесса в такой форме, очевидно, ограничено сверху условием перехода всего вещества в высшую фазу и снизу — условием полного перехода в низшую фазу. Весь этот изобарно-изотермический интервал состояний системы отображается на  $p, T$ -диаграмме в виде одной точки. Происходящие изменения, обусловленные скачками энтропии и объема, могут быть отражены на координатных плоскостях  $T, S$  и  $p, V$ .

**Диаграмма  $\phi, T$ .** Используя графические представления, рассмотрим подробнее условия развития процесса. При этом мы расширим интервал исследуемых состояний системы, так чтобы охватить условия входа системы в двухфазное состояние и условия выхода из него. Вначале обратимся к отображению процесса на координатной плоскости  $\phi, T$ . Для наших целей  $\phi, T$ -диаграмма является особенно удобной, так как на ней в очень наглядной форме определяется состояние устойчивого равновесия фаз и характеризуются условия в его окрестности. Отобразим на плоскости  $\phi, T$  функции  $\phi'$  и  $\phi''$ , иначе говоря, построим кривые изменения удельной свободной энтальпии в зависимости от температуры при постоянном давлении для двух различных фазовых состояний вещества. Определяя конфигурацию линий, замечаем, что  $(\partial\phi/\partial T)_p = -s$  и  $(\partial^2\phi/\partial T^2)_{p,p} = -(\partial s/\partial T)_p = -c_p/T$ ; обе производные — величины существенно отрицательные, и, следовательно, функции  $\phi'$  и  $\phi''$  должны быть представлены кривыми, ниспадающими слева направо и обращенными выпуклостью вверх. При этом кривая  $\phi''$  ниспадает круче, так как по определению  $s'' > s'$ . Относительное расположение кривых определяется следующими соображениями. Состоянию устойчивого сосуществования обеих фаз отвечает условие  $\phi' = \phi''$ . Таким образом, устойчивое двухфазное состояние системы отображается точкой пересечения кривых. Эта точка единственная: слева от нее кривая  $\phi''$  уходит от кривой  $\phi'$  вверх, справа — вниз. Очевидно, это означает, что слева (при меньших температурах) устойчивой является низшая фаза, справа (при больших температурах) — высшая; пересечением кривых определяется единственная точка одинаковой устойчивости фаз. Все эти заключения полностью соответствуют физическим представлениям, отраженным в  $p, T$ -диаграмме фазовых равновесий. Мы можем пойти несколько дальше, на основе более подробного

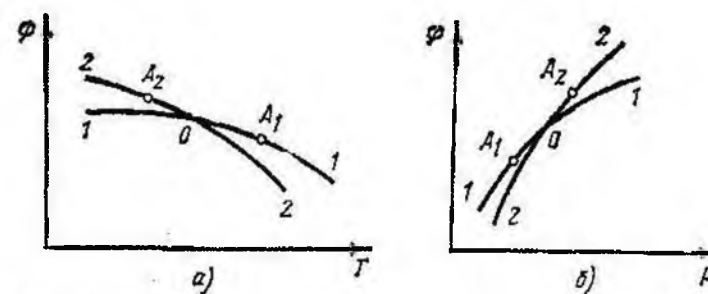


Рис. 8.2

рассмотрения  $\phi, T$ -диаграммы, построенной для некоторого фиксированного давления  $p = p_0$  (рис. 8.2, а).

Функции  $\phi'(T)$  и  $\phi''(T)$  представлены на диаграмме кривыми 1 и 2, пересекающимися в точке O, соответствующей состоянию равновесного сосуществования обеих фаз. Развитие изобарного ( $p = p_0$ ) квазистатического процесса, обусловленного подводом теплоты к системе (первоначально находящейся в низшем фазовом состоянии), отобразится на диаграмме следующим образом. Перемещение фигуративной точки будет происходить слева от точки O (при температурах более низких, чем температура фазового равновесия  $T_0$ ) по кривой 1 и справа от точки O (при  $T > T_0$ ) — по кривой 2. В точке O при температуре фазового перехода кривая перемещения испытывает излом, в котором отражается определенный физический эффект. Действительно, нарушение непрерывности изменения производной  $(\partial\phi/\partial T)_p$  свидетельствует [в силу  $(\partial\phi/\partial T)_p = -s$ ] о скачкообразном изменении энтропии. Количественно этот эффект определяется разностью абсолютных значений производных:  $\Delta s = s'' - s' = |(\partial\phi''/\partial T)_{p=p_0} - (\partial\phi'/\partial T)_{p=p_0}|$ .

Здесь уместно сделать следующее замечание. Траектория фигуративной точки в том виде, как она описана, покрывает все множество точек, отображающих физически возможные стабильные состояния системы: ни одно из состояний, представленных точками, которые расположены на кривой 1 справа от O и на кривой 2 слева от O, не может быть стабильным. Между тем опыт дает многочисленные свидетельства реализуемости состояний, соответствующих именно такого рода точкам, обычно расположенным в окрестности точки O, но при некоторых условиях заметно от нее удаленным. Во всяком случае, надо считать твердо установленным опытным фактом возможность существования (в некоторых определенных интервалах изменения

температуры) нестабильных состояний, представленных на диаграмме отрезками  $OA_1$  и  $OA_2$ . В этих особых условиях на диаграмме  $\phi$ ,  $T$ -процесс отобразится в виде непрерывного перемещения фигуративной точки в первоначальном направлении (без перехода в точке  $O$  на другую кривую) вплоть до конца отрезка  $OA_1$  (или  $OA_2$  соответственно).

Единственное физически разумное объяснение возникновения нестабильных состояний заключается в том, что более устойчивые, в принципе возможные состояния становятся нереализуемыми в определенных условиях, характерных для происходящего процесса. Не входя в обсуждение вопроса о физических причинах, которыми обусловлена столь своеобразная ситуация, заметим, что рассматриваемые состояния, возможные лишь постольку, поскольку в определенном интервале параметров проявляется влияние специфических условий, препятствующих реализации других, более устойчивых состояний, правильно определить как *метастабильные*.

Заканчивая разбор  $\phi$ ,  $T$ -диаграммы, обратим внимание на следующее обстоятельство. Диаграмма построена применительно к давлению  $p_0$ . Для любого другого давления  $p \neq p_0$  точки, соответствующие той же температуре, сдвигаются [вследствие безусловной положительности производной  $(\partial\phi/\partial p)_T = v$ ] в вертикальном направлении — вверх для  $p > p_0$  и вниз для  $p < p_0$ . Точка фазового равновесия  $O$  одновременно перемещается по горизонтали — при  $p > p_0$  — вправо, при  $p < p_0$  — влево (это следует из уравнения Клапейрона — Клаузиуса в предположении об отсутствии аномалии в знаке скачка объема).

Диаграмма  $\phi$ ,  $p$ . Дополним полученные знания разбором  $\phi$ ,  $p$ -диаграммы, построенной для температуры  $T = T_0$  (рис. 8.2,б). Общая конфигурация линий  $\phi(p)$  — на рисунке линии 1 и 2 — определяется неравенствами

$$(\partial\phi/\partial p)_T = v > 0; (\partial^2\phi/\partial p^2)_T = (\partial v/\partial p)_T < 0.$$

Второе неравенство выражает условие динамической устойчивости состояния системы.

Таким образом, линии  $\phi(p)$  представляют собой кривые, восходящие слева направо и обращенные выпуклостью вверх. Все характерные особенности диаграммы определяются соображениями, которые аналогичны изложенным ранее при обсуждении свойств  $\phi$ ,  $T$ -диаграммы. Следует только иметь в виду, что низшая фаза является более устойчивой при  $p > p_0$ , т. е. справа от точки  $O$  пересечения кривых  $\phi'$  и  $\phi''$ , а высшая — при  $p < p_0$ , т. е. слева от точ-

ки  $O$ . Переход из низшей в высшую отобразится на диаграмме в виде перемещения фигуративной точки справа налево: вначале, до точки  $O$ , по кривой  $\phi'$ , а затем по кривой  $\phi''$ . Для траектории, представляющей собой линию перехода, место стыка обеих кривых является точкой излома, в котором находит отражение скачок объема:

$\Delta v = v'' - v' = (\partial\phi''/\partial p)_{T=T_0} - (\partial\phi'/\partial p)_{T=T_0}$ . Области физического существования метастабильных состояний отобразятся в виде отрезков  $OA_1$  на кривой 1, слева от точки  $O$ , и  $OA_2$  на кривой 2, справа от этой точки. Наконец, очевидно, что для других температур ( $T \neq T_0$ ) все построение смещается по вертикали вниз при  $T > T_0$  и вверх при  $T < T_0$ . При этом точка  $O$  сдвигается в первом случае ( $T > T_0$ ) вправо, а во втором ( $T < T_0$ ) влево.

Диаграммы, которые мы рассматривали до сих пор, характеризуются тем, что они построены в координатных плоскостях потенциал — потенциал (давление — температура; химический потенциал — температура при  $p = \text{const}$ ; химический потенциал — давление при  $T = \text{const}$ ). Мы имели возможность оценить достоинства этих диаграмм как инструмента исследований условий возникновения фазового перехода и анализа эффектов, с ним связанных. Но они становятся совершенно бесполезными при рассмотрении самого перехода в его развитии. Физические условия процесса в первую очередь подчинены главному требованию неизменяемости потенциалов, вследствие чего линия процесса вырождается в точку. Претерпеваемое системой изменение выражается в соответствующем возрастании (убывании) ее координат состояния ( $s$  и  $v$ ). Поэтому для графического представления процесса фазового перехода подходят диаграммы температура — удельная энтропия и давление — удельный объем (в технических приложениях наряду с этими диаграммами широкое применение находит также  $i$ ,  $s$ -диаграмма). На всех этих хорошо известных диаграммах мы останавливаться не будем. Заметим только, что при исследовании такого важного вопроса, как переход вещества из жидкого состояния в газообразное (и обратно), очень плодотворным оказывается привлечение уравнения Ван-дер-Ваальса (3.8) — наложение на  $p$ ,  $v$ -диаграмму фазовых равновесий изотерм Ван-дер-Ваальса, т. е. семейства кривых  $p(v)$  при  $T$  в качестве параметра. Уже было отмечено (см. § 3.1), что в количественном отношении это уравнение совершенно не удовлетворительно. Но оно представляет большую ценность как источник качественных знаний о свойствах исследуемого процесса (суще-

ствование критического состояния, существование и локализация определенных интервалов метастабильных состояний).

### 8.5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

**Постановка задачи.** Заканчивая рассмотрение проблемы фазовых равновесий, обсудим в заключение следующий достойный большого внимания вопрос.

До сих пор наше внимание было сосредоточено на фазовых переходах первого рода, и поэтому остался не затронутым вопрос, который возникает сразу же, как только в поле зрения попадают фазовые переходы второго рода. Вопрос этот связан с некоторыми особенностями математической структуры важнейшей количественной зависимости теории фазовых равновесий — уравнения Клапейрона — Клаузиуса (8.10). Эта хорошо знакомая нам зависимость, которая представляет собой дифференциальное уравнение линии фазового равновесия в координатной плоскости  $p, T$ , построена таким образом, что в каждой точке кривой угловой коэффициент касательной  $dp/dT$  определяется как отношение скачка энтропии к скачку объема  $\Delta s/\Delta v$ . В условиях фазового перехода второго рода создается особая предельная ситуация: оба скачка получают нулевое значение — выражение становится неопределенным, и требуется дальнейшее исследование (которым мы сейчас займемся).

**Уравнения Эренфеста.** В правой части (8.10) возникает неопределенность вида  $0/0$ . Чтобы ее раскрыть, привлечем правило Лопиталя. Дифференцируя числитель правой части уравнения поочередно по каждому из аргументов ( $T$  и  $p$ ), получаем два уравнения

$$\frac{dp}{dT} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta s) \right]_p / \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta v) \right]_p = \frac{\Delta(\partial s/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial T)_p},$$

или

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta c_p}{T \Delta(\partial v/\partial T)_p} \quad (8.11)$$

и

$$\frac{dp}{dT} \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\Delta s) \right]_T / \left[ \frac{\partial}{\partial p} (\Delta v) \right]_T = \frac{\Delta(\partial s/\partial p)_T}{\Delta(\partial v/\partial p)_T},$$

откуда при  $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$  получаем

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta(\partial v/\partial T)_p}{\Delta(\partial v/\partial p)_T}. \quad (8.12)$$

Нетрудно увидеть в каждом из полученных уравнений особого рода модификацию уравнения Клапейрона — Клаузиуса, также представляющую собой дифференциальное уравнение линии фазового равновесия, и выражающую количественную закономерность, которой устанавливается однозначное соответствие между угловым коэффициентом касательной к этой линии  $dp/dT$  и скачками характеристик вещества, специфичными для рассматриваемого процесса. Задача решается в двух вариантах [уравнения (8.11) и (8.12)], это оказывается возможным благодаря тому, что в условиях фазового перехода второго рода число таких скачков больше двух. Само собой разумеется, что в обоих вариантах производная  $dp/dT$  определяется совершенно тождественным образом, хотя и выражена через различные аргументы. Эти аргументы представляют собой разнообразные физические величины и могут быть определены из независимых экспериментов (что создает возможность контроля экспериментально получаемых результатов). Но они, конечно, не являются взаимно независимыми. Непосредственно из сопоставления обоих уравнений получается соотношение, которое связывает между собой скачки различных характеристик:

$$\Delta c_p = -T \frac{[\Delta(\partial v/\partial T)_p]^2}{\Delta(\partial v/\partial p)_T}. \quad (8.13)$$

Обсуждаемые нами уравнения, которыми определяются количественные свойства фазовых переходов второго рода, были получены П. С. Эренфестом (1933 г.) и вошли в науку под его именем. Тогда же Эренфест обратил внимание на следующее интересное обстоятельство.

**Порядок фазовых переходов.** При фазовом равновесии и соответственно при равновесных фазовых превращениях изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия) в обеих фазах всегда имеет одинаковое значение ( $\varphi'' = \varphi'$ ,  $\Delta\varphi = 0$ ) и, следовательно, фазовый переход никогда не сопровождается изменением его значения. В отличие от этого производные от изобарно-изотермического потенциала по температуре и давлению такого рода устойчивостью значения не обладают. Издавна известны такие фазовые переходы, при которых уже первые производные  $(\partial\varphi/\partial T)_p = -s$  и  $(\partial\varphi/\partial p)_T = v$  претерпевают скачкообразное изменение. Позднее были обнаружены фазовые переходы, которые характеризуются тем, что производные первого порядка непрерывны ( $\Delta s = 0$ ,  $\Delta v = 0$ ), но испытывают скачки вторые производные  $(\partial^2\varphi/\partial T^2)_{p,p} = -c_p/T$ ;

$(\partial^2\varphi/\partial p^2)_{T,T}=(\partial v/\partial p)_{T,T}$ ;  $(\partial^2\varphi/\partial p\partial T)_{T,p}=(\partial v/\partial T)_{p,T}$ . В общем виде эта ситуация представится как разрыв в производной порядка  $n$  при непрерывности всех предшествующих производных до  $(n-1)$ -й включительно. Эренфест предложил своеобразный принцип классификации фазовых переходов, сущность которого заключается в том, что порядок (или, что то же самое, род) фазового перехода определяется в соответствии с порядком  $n$  производной, испытывающей разрыв. Таким образом, когда разные процессы противопоставляются друг другу как фазовые переходы первого и второго рода, то это противопоставление глубоко содержательно — в самих названиях выражена важная информация о свойствах процессов.

Примеры фазовых переходов первого рода нам хорошо знакомы. К числу фазовых переходов второго рода относятся такие (сравнительно недавно ставшие известными) процессы, как переход металлов в сверхпроводящее состояние (в отсутствие магнитного поля). Процессы, которые следовало бы отнести к классу фазовых переходов более высокого порядка, в частности фазовые переходы третьего рода, пока неизвестны. Теоретический анализ не дает оснований считать фазовые переходы высших порядков принципиально невозможными. Но уже в условиях фазового перехода третьего рода уравнения равновесия выражают столь сильные ограничения, налагаемые на свойства вещества, что они представляются если и осуществимыми в принципе, то крайне редко реализуемыми.

Обсуждение уравнений Эренфеста приводит к заключению о существовании глубокой аналогии между свойствами фазовых переходов первого и второго рода. В этом смысле очень интересно, что различие между сопоставляемыми процессами в конечном счете сводится к признаку, имеющему чисто количественное содержание, — к изменению порядка производной от термодинамического потенциала  $\varphi$  по потенциалам взаимодействия термического  $T$  и деформационного  $p$ . Но вместе с тем этим процессам свойственна существенная черта различия, к рассмотрению которой мы теперь перейдем.

**О метастабильных состояниях.** В условиях фазового перехода первого порядка возможны особого рода метастабильные состояния, граничащие с областью насыщения и образующие достаточно протяженные интервалы изменения параметров. Как мы убедились, реализуемость этих состояний обусловлена тем, что причина, по которой фазовое превращение становится возможным с наступлением

насыщения, заключается вовсе не в том, что существующая фаза теряет устойчивость, — она остается устойчивой и при дальнейшем развитии процесса за пределы области насыщения. Подлинная причина заключается в том, что при насыщении создаются условия, в которых становится возможным возникновение новой фазы, более устойчивой в этих условиях, так как ей соответствует меньшее значение термодинамического потенциала. Если формирование новой фазы затруднено, то процесс продолжается без изменения фазовой структуры системы. Принципиально иная физическая ситуация создается при фазовом переходе второго рода. В этом случае в точке фазового превращения существующая фаза теряет устойчивость, а новая фаза становится устойчивой. Здесь нет альтернативы — процесс может развиваться только при том непременно условии, что осуществляется фазовое превращение. Поэтому возможность возникновения метастабильных состояний исключена принципиально.

На этом мы заканчиваем рассмотрение фазовых переходов второго рода. Отметим, что эта проблема интенсивно разрабатывается и со времени появления первых исследований П. С. Эренфеста в ней достигнут значительный прогресс. Накоплен обширный экспериментальный материал. Круг общих физических представлений заметно расширился; в ряде случаев их содержание существенно обогатилось, и они получили более глубокий смысл. Решены некоторые конкретные задачи, получены интересные и важные результаты. Однако уровень современных теоретических знаний, относящихся к этой сложной проблеме, которая включает в себя обширный круг разнообразных разнородных вопросов, отнюдь нельзя признать удовлетворительным. И потребуются пройти длинный и трудный путь, прежде чем окажется возможным построить последовательную цельную термодинамическую теорию фазовых переходов второго рода.

## Глава девятая

### ТЕПЛОВОЙ ЗАКОН НЕРНСТА

#### §1. АБСОЛЮТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЭНТРОПИИ

**Предварительные замечания.** Мы переходим к рассмотрению проблемы, значение которой для термодинамики А. Зоммерфельд охарактеризовал так: «...гениальнейшее расширение классической термодинамики, достигнутое в нашем столетии».

Ранее (см. § 3.4) было дано довольно подробное обоснование неизбежности некоторой неопределенности абсолютного значения энтропии — неопределенности, обусловленной тем, что выражение для абсолютного значения энтропии содержит константу интегрирования, которая не может быть доопределена с помощью до сих пор рассмотренных нами средств термодинамики (говоря более строго, с помощью всего аппарата исследования, основанного на законе сохранения энергии, или в терминах классической системы — в рамках обоих, первого и второго, начал термодинамики). Легко видеть, что это свойство энтропии становится потенциальным источником осложнений в том случае, если приходится оперировать функциями, в дифференциалах которых она входит не под знаком дифференциала: такая структура характерна для термодинамических потенциалов, соответствующих сопряжению системы с окружающей средой по температуре — изохорно-изотермическому (свободной энергии) и изобарно-изотермическому (свободной энтальпии). Как нам хорошо известно, эти функции находят весьма широкое применение в учении о равновесии; следовательно, именно в этой области надо ожидать возникновения специфических трудностей, обсуждаемых здесь. И действительно, с наибольшей остротой влияние неопределенности абсолютного значения энтропии проявляется в теории химического равновесия — уже по одному тому, что каждому химически индивидуальному веществу соответствует свое значение энтропийной константы.

Не входя в подробности, ограничимся замечанием, что на этом уровне знаний возможность построения количественной теории химического равновесия была принципиально исключена.

Положение коренным образом изменилось после того, как В. Нернст высказал постулат (1906 г.), которым проблема неопределенности абсолютного значения энтропии по существу была снята со всеми вытекающими отсюда последствиями (в том числе были созданы необходимые предпосылки и для разработки теории химического равновесия). Этот постулат в своем развитии приводит к обширному кругу новых знаний, к новым глубоким, принципиальным по содержанию идеям. Перейдем к его рассмотрению. При этом мы постараемся придать изложению отчетливую направленность, сосредоточив внимание на существе вопроса и жертвуя некоторыми нюансами, интересными с точки зрения исторической.

**Постулат Нернста.** По свидетельству самого Нернста его постулат выражает возникшую под влиянием анализа имевшихся данных опыта мысль, что в этих данных проявляется определенная тенденция; некоторый предельный закон. Сущность этого закона заключается в том, что между изменениями внутренней энергии ( $U_1 - U_2 = \Delta U$ ) и свободной энергии ( $F_1 - F_2 = \Delta F$ ) при изохорной химической реакции имеет место особого рода зависимость: величины  $\Delta U$  и  $\Delta F$  не только равны друг другу при абсолютном нуле (что непосредственно следует из уравнения  $F \equiv U - TS$  и, значит,  $\Delta F \equiv \Delta U - T\Delta S$ ), но и асимптотически стремятся друг к другу при устремлении температуры к нулю.

Нетрудно установить дополнительное условие, которым обеспечивается выполнение такого развития процесса. Согласно уравнению Гиббса — Гельмгольца (3.28) разность  $\Delta F - \Delta U$  определяется в виде

$$\Delta F - \Delta U = T(\partial \Delta F / \partial T)_V.$$

Следовательно, для получения системы количественных соотношений, соответствующих данным опыта, достаточно, следуя Нернсту, положить, что одновременно с  $T$  второй множитель правой части уравнения также стремится к нулю, причем эта особенность закона изменения вблизи нуля свойственна и величине  $\Delta U$ . Итак, полагаем

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (9.1)$$

Это двойное уравнение в математической форме выражает постулат Нернста. Его значение, как мы видим, прежде всего заключается в том, что им устанавливается существование некоторого интервала температур, в пределах которого изменения свободной энергии и внутренней энергии в ходе изохорно-изотермической реакции различаются незначительно. Этот результат для своего времени являлся существенным по следующей причине.

Первый по времени количественный критерий теории химического равновесия был представлен в форме утверждения (известного под названием принципа Томсена — Берто), что из всего числа реакций, возможных в условиях изохорно-изотермического процесса, реализуется та, которой соответствует наибольший тепловой эффект (т. е. та, которая приводит к наибольшему уменьшению внутренней энергии). Ошибочность этого критерия очевидна —



в рассматриваемых условиях постоянства температуры и объема принцип минимальности внутренней энергии не применим. Как нам хорошо известно, этому случаю соответствует требование минимальности свободной энергии. Очень убедительное свидетельство неудовлетворительности принципа Томсена — Бертоло представляет собой сам факт существования эндотермических реакций. Тем не менее в практике его применения было получено немало примеров, подтверждающих его правильность даже при комнатной температуре (точнее, экспериментальных данных, доказывающих, что разности  $\Delta F$  и  $\Delta U$  равны с хорошей степенью точности даже на сравнительно большом удалении от абсолютного нуля). Постулат Нернста внес в этот вопрос полную ясность — результат, несомненно, очень полезный.

Следуя Нернсту, мы строили все рассуждения применительно к условию постоянства объема. Не представляет никакого труда видоизменить их таким образом, чтобы получить результат, относящийся к случаю постоянного давления, несомненно более интересному. Все изложенное остается в силе, если внести следующие изменения: вместо разности внутренних энергий  $\Delta U$  ввести разность энтальпий  $\Delta I$ , а вместо разности свободных энергий  $\Delta F$  — разность свободных энтальпий  $\Delta \Phi$  и далее для определения разности  $\Delta \Phi - \Delta I$  воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца (3.28')

$$\Delta \Phi - \Delta I = T(\partial \Delta \Phi / \partial T)_p.$$

Тогда постулат Нернста представится в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta \Phi}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta I}{\partial T} \right)_p = 0. \quad (9.1')$$

Все остальное не требует пояснений.

Отметим следующее интересное обстоятельство. Если иметь в виду факт обращения в нуль при  $T \rightarrow 0$  производной  $(\partial \Delta I / \partial T)_p$ , или соответственно  $(\partial \Delta U / \partial T)_v$ , то для выполнения этого условия достаточно потребовать, чтобы при  $T \rightarrow 0$  производная  $(\partial \Delta \Phi / \partial T)_p$ , или соответственно  $(\partial \Delta F / \partial T)_v$ , была ограничена. Иначе говоря, если при  $T \rightarrow 0$  выполняется условие ограниченности  $(\partial \Delta \Phi / \partial T)_p$ , то как следствие получается  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta I / \partial T)_p = 0$ , аналогично для производной  $(\partial \Delta U / \partial T)_v$ . Докажем это, например, для производной  $(\partial \Delta U / \partial T)_v$ . Итак, принимается, что  $(\partial \Delta F / \partial T)_v$  ограничена при  $T \rightarrow 0$ . В таком случае из уравнения Гиббса — Гельмгольца при  $T \rightarrow 0$  должно быть  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta F - \Delta U) = 0$ .

Теперь разрешим уравнение Гиббса — Гельмгольца относительно производной:

$$(\partial \Delta F / \partial T)_v = (\Delta F - \Delta U) / T,$$

что при  $T \rightarrow 0$  приводит к неопределенности вида  $0/0$ . Раскрывая неопределенность, находим

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_v$$

и, следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta U / \partial T)_v = 0.$$

Как видим, для привлечения этого результата нет необходимости его непосредственно постулировать — он может быть получен как следствие условия, с физической точки зрения значительно более слабого [аналогичного для  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta I / \partial T)_p$  на основании ограниченности  $(\partial \Delta \Phi / \partial T)_p$  при  $T \rightarrow 0$ ]. Но, как показало предшествующее обсуждение, для той цели, которую ставил перед собой Нернст, выбранная им форма постулата является наиболее естественной и целесообразной.

**Абсолютное значение энтропии.** Мы довольно обстоятельно разобрали вопрос о происхождении изучаемой нами проблемы. Следует, однако, сказать, что в последующем она получила более глубокое содержание. Своим возникновением и развитием новое направление, с которым связаны наиболее интересные и важные результаты, обязано в значительной мере М. Планку.

Уравнения (9.1) и (9.1') можно представить в другой форме. Принимая во внимание, что согласно (3.14') производные в левой части уравнения определяются в виде

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = -S,$$

получаем

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (9.2)$$

При любом изотермическом процессе, происходящем вблизи абсолютного нуля, энтропия остается неизменной, или, иначе говоря, в области температур, близких к абсолютному нулю, невозможно вызвать изменение энтропии системы посредством какого бы то ни было изотермического изменения ее состояния. Здесь необходимы комментарии.

Первоначально принималось, что принцип, выраженный в форме уравнения (9.2), подчинен определенным ограничениям. Например, Нернст формулировал свой постулат

только применительно к конденсированным системам, и это условие всегда оговаривалось. Рассматривались и другие ограничения, очень сложные по своей физической природе. Однако в итоге длительного экспериментального и теоретического исследования вопроса было установлено, что для каких-либо ограничений нет оснований. Поэтому в настоящее время можно самым общим образом утверждать, что в предельных условиях при  $T \rightarrow 0$  энтропия любой системы принимает одинаковое для всех систем значение. Это означает, что всякая система при  $T \rightarrow 0$  приходит в особое предельное состояние, в котором ее энтропия при всех, без каких-либо исключений, обстоятельствах принимает единственно возможное значение (для которого мы примем обозначение  $S_0$ ). Таким образом, энтропия системы, которой приписываются какие угодно (конечно, физически возможные) свойства, в частности произвольно выбранная внутренняя структура и любые степени свободы, в том числе термическая, общим числом  $n$ , должна удовлетворять условию

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, z_1, z_2, \dots, z_n) = S_0, \quad (9.3)$$

где, как всегда,  $z_i$  — координата состояния  $x_i$  или потенциал  $P_i$ , а  $S_0$  — некоторая универсальная константа.

Невозможно найти никаких разумных физических оснований, чтобы связать константу  $S_0$  с каким-либо конкретным численным значением. Следовательно, без всякого ущерба для строгости теоретических построений можно положить

$$S_0 = 0, \quad \text{или} \quad \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (9.4)$$

и принять соглашение, в соответствии с которым значение энтропии, отсчитываемое от нуля, определенного уравнением (9.4), представляет собой ее абсолютное значение. Едва ли есть необходимость особо оговаривать, что все рассматриваемые системы находятся в состоянии равновесия, или, лучше сказать, что термин «состояние» (без сопутствующих определений) здесь, как и ранее, всегда применяется в смысле «равновесное состояние».

Концепция нулевого предельного значения энтропии принадлежит Планку. Уравнение (9.4) есть предложенная Планком форма выражения постулата Нернста на следующей стадии его развития. В этой связи полезно уделить некоторое внимание вопросу о характере соответствия

между различными количественными соотношениями, выражающими постулат Нернста.

Исходное уравнение (9.1), как и (9.1'), представляет собой выраженный в количественной форме эмпирический принцип, обобщающий некоторый определенный объем экспериментальных данных (который принят как первичный — в качестве отправной точки — для рассматриваемой проблемы). Уравнение (9.2) вполне равнозначно уравнению (9.1) и является результатом его математического преобразования (то обстоятельство, что они написаны в разных символах, не должно вводить в заблуждение — это вовсе не свидетельствует о переходе к другим физическим величинам, так как энтропия входит в состав выражения для свободной энергии  $F$ ). Уравнение (9.3), формально говоря, является видоизмененной записью соотношения, ранее представленного (9.2), — детализацией, раскрывающей смысл содержащихся в этом уравнении связей. В действительности (9.3) не соответствует тому ограниченному пониманию рассматриваемого соотношения, которое характерно для начального периода разработки проблемы. В нем уже нашли отражение сдвиги, которые были обусловлены значительным усилением экспериментального базиса проблемы и углублением теоретических представлений и создали возможность существенного расширения круга охватываемых явлений. Наконец, переход к (9.4) связан с необходимостью привлечения совершенно новой идеи, правда, вполне очевидной, но весьма содержательной. Таким образом, в сравнении с предшествующими зависимостями уравнение (9.4), включающее в себя весь объем содержащихся в них знаний, выражает также дополнительную существенную информацию. Поэтому уравнение Планка надо рассматривать как усовершенствованную форму выражения постулата Нернста.

В заключение заметим, что вначале постулат Нернста обычно называли (в том числе и сам автор) тепловой теоремой. Но в ходе непрерывного развития в последующие десятилетия он достиг уровня достоверности и общности, свойственного основным физическим законам. Его часто называют третьим началом термодинамики. Мы будем пользоваться названием *тепловой закон Нернста*.

## 9.2. СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ ВЛИЗИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Свойства теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ . Вначале рассмотрим два важных соотношения, для которых нет необходимости привлекать закон Нернста; достаточно принять, что при

неограниченном убывании температуры энтропия, а следовательно, и каждая из производных  $(\partial F/\partial T)_V$  и  $(\partial \Phi/\partial T)_p$  ограничены. В этом предположении, применяя уже знакомую нам процедуру, имеем при  $T \rightarrow 0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} F = \lim_{T \rightarrow 0} U; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \Phi = \lim_{T \rightarrow 0} I$$

и для производных

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{F - U}{T}; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Phi - I}{T},$$

или после раскрытия неопределенности

$$\begin{aligned} & \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \text{ следовательно, } \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0; \\ & \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p = \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_p, \text{ а это значит } \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = 0. \end{aligned}$$

Отнеся уравнения к единице массы, окончательно получим

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0. \quad (9.5)$$

Обе теплоемкости обращаются в нуль — результат, все значение которого вскоре выяснится.

Здесь надо обратить внимание на следующее обстоятельство. Если считать, что условия стабильности сохраняют силу и в рассматриваемой области изменения температур ( $T \rightarrow 0$ ), то должны удовлетворяться неравенства  $(\partial S/\partial T)_V \geq 0$  и  $(\partial S/\partial T)_p \geq 0$  и, следовательно, при уменьшении температуры энтропия будет изменяться как монотонно убывающая функция. Но в таком случае вывод (9.5) не обусловлен никакими дополнительными предпосылками.

Обширный экспериментальный материал подтверждает факт быстрого убывания теплоемкости с приближением температуры к абсолютному нулю. Согласно квантовой теории теплоемкости в полном соответствии с данными опыта она должна уменьшаться как  $T^3$ . Эти знания об особенностях поведения теплоемкости вблизи абсолютного

нуля открывают возможность непосредственного определения абсолютного значения энтропии простой системы.

**Вычисление энтропии.** Согласно (4.4)

$$c_v = T(\partial s/\partial T)_v; \quad c_p = T(\partial s/\partial T)_p, \text{ или } (\partial s/\partial T)_v = c_v/T; \\ (\partial s/\partial T)_p = c_p/T.$$

Интегрируем эти уравнения, приняв в качестве нижнего предела  $T=0$ . Имеем

$$s(T, v) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT + f(v) \text{ и } s(T, p) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \varphi(p).$$

Как только что было установлено, подынтегральные функции сохраняют конечное значение во всем интервале изменения аргумента вплоть до нижнего предела  $T=0$ . Таким образом, интегралы имеют определенные значения, для вычисления которых надо знать вид функций  $c_v(T)$  и  $c_p(T)$ . Остаются неопределенными функции  $f(v)$  и  $\varphi(p)$ . Для устранения этой неопределенности положим  $T \rightarrow 0$ . В таком случае оба интеграла обратятся в нуль, и для энтропии будем иметь

$$\lim_{T \rightarrow 0} s(v, T) = f(v) \text{ и } \lim_{T \rightarrow 0} s(p, T) = \varphi(p).$$

Но согласно (9.3) правые части обоих уравнений должны равняться константе  $s_0$ , которую в соответствии с (9.4) следует приравнять нулю. Следовательно,  $f(v) = \varphi(p) = 0$ , и для энтропии окончательно имеем

$$s(T, v) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT; \quad s(T, p) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (9.6)$$

Решение можно было бы довести до конца в аналитической форме, располагая аналитически определенными значениями теплоемкостей как функций температуры или аналитически заданными функциями  $u(T, v)$  и  $i(T, p)$ . В действительности задача решается посредством численного интегрирования вдоль изохоры [для интеграла

$$\int_0^T (c_v/T) dT] \text{ или изобары } \left[ \text{для интеграла } \int_0^T (c_p/T) dT \right].$$

Очевидно, для выполнения этой процедуры требуется предварительное экспериментальное определение теплоемкостей  $c_v$  и  $c_p$  во всем интервале температур  $(0, T)$  для заданных значений объема и давления. Если в рассматриваемом интервале вещество претерпевает фазовое превращение, то требуется также определение теплоты превращения  $(u'' - u') = \Delta u$  и  $(i'' - i') = \Delta i$  соответственно.

Выводам, относящимся к энтропии, мы предпослали доказательство обращения в нуль обеих теплоемкостей  $c_v$  и  $c_p$  при  $T \rightarrow 0$ , подчеркнув независимость этого результата, т. е. независимость (9.5) от закона Нернста. Возможен, однако, другой (по существу обратный) подход к вопросу о выводе выражения для энтропии. Без какого-либо предварительного анализа свойств теплоемкостей, непосредственно на основании определения их в виде  $c_v = T(\partial s / \partial T)_v$ ,  $c_p = T(\partial s / \partial T)_p$  приходим к уравнениям для энтропии

$$s(T, v) = \int_0^T \frac{c_v}{T} dT \quad \text{и} \quad s(T, p) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT,$$

в которых неопределенные функции  $f(v)$  и  $\phi(p)$  опускаем, чтобы избежать противоречия с законом Нернста. Теперь становится очевидным, что, полагая  $T \rightarrow 0$ , необходимо одновременно потребовать, чтобы для  $c_v$  и  $c_p$  удовлетворялось условие стремления к нулю  $\lim_{T \rightarrow 0} c_v = \lim_{T \rightarrow 0} c_p =$

$= 0$ , иначе интегралы стали бы расходящимися на нижнем пределе. Таким образом, уравнение (9.5) может быть получено непосредственно как следствие закона Нернста без привлечения дополнительных условий.

**Особенности изменения параметров состояния вблизи абсолютного нуля.** Обратимся теперь к (9.3). Из этого уравнения следует

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial s}{\partial z_k} \right)_{z_i} = 0, \quad \text{т. е.} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial s}{\partial x_k} \right)_{z_i} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial s}{\partial p_k} \right)_{z_i} = 0.$$

Отсюда согласно (3.32) и (3.33) заключаем, что должно быть также

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial p_k}{\partial T} \right)_{x_k, z_i} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial x_k}{\partial T} \right)_{p_k, z_i} = 0. \quad (9.7)$$

Физический смысл этих уравнений заключается в том, что вблизи абсолютного нуля параметры вещества перестают зависеть от температуры (температурные коэффициенты параметров стремятся к нулю). Эта важная осо-

бенность поведения веществ вблизи абсолютного нуля проявляется в случае простой системы в виде очень своеобразного эффекта — исчезновения двух основных свойств, термической расширяемости и термической упругости:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial v / \partial T)_p = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\partial p / \partial T)_v = 0.$$

Таким образом, изменение температуры при постоянном давлении не приводит к изменению объема и обратно: при постоянном объеме не изменяется давление — изохорное и изобарное изменения температуры становятся неразличимыми. Если теперь вспомнить, что теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме связаны между собой зависимостью  $c_p - c_v = T(\partial v / \partial T)_p (\partial p / \partial T)_v$ , то нетрудно понять, что в условиях приближения температуры к абсолютному нулю должен обнаружиться (в связи с тем, что правая часть уравнения представляет собой произведение трех множителей, каждая из которых стремится к нулю) достаточно протяженный интервал, внутри которого теплоемкости неразличимы:

$$c_p \approx c_v. \quad (9.8)$$

Здесь полезно сделать следующее замечание. Мы получили возможность констатировать в форме уравнения (9.8) существование не слишком малого интервала температур, в котором заметно проявляется изменение физических свойств вещества под влиянием приближения температуры к абсолютному нулю, только благодаря тому, что рассматриваемый эффект по существу соединяет в себе действие трех одновременно развивающихся явлений. Надо особенно подчеркнуть, что весь объем экспериментальных и теоретических знаний, связанных с законом Нернста, не дает оснований для определения в конкретном случае той температуры, при которой следует ожидать начала уменьшения соответствующего температурного коэффициента. В развитие этой мысли рассмотрим поучительный пример.

Как нам хорошо известно, магнитному взаимодействию в качестве параметров состояния соответствуют координата — намагниченность (магнитный момент)  $M$  и потенциал — напряженность магнитного поля  $H$ . Применительно к магнетику уравнения (9.7) в наиболее типичном случае  $p = \text{const}$  могут быть представлены в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial H / \partial T)_{M, p} = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\partial M / \partial T)_{H, p} = 0.$$

При не слишком высокой напряженности магнитного поля (т. е. в условиях, когда еще не может проявиться магнитное насыщение) магнитное уравнение состояния представляется в форме закона Кюри  $M = CH/T$  (где  $C$  — константа), которому с большой точностью удовлетворяют твердые парамагнитные соли редких земель (особенно в гидратах), применяемые в технике сверхнизких температур. В соответствии с законом Кюри температурный коэффициент напряженности поля определяется в виде

$$(\partial H / \partial T)_{M,p} = M/C = \text{const.}$$

Таким образом, температурный коэффициент напряженности  $H$  в явном противоречии с (9.7), а значит, и с законом Нернста оказывается величиной постоянной, не зависящей от температуры. Это означает, что закон Кюри не совместим с законом Нернста и, следовательно, при некоторой достаточно низкой температуре должен потерять силу. Однако эксперимент свидетельствует о том, что для некоторых веществ по крайней мере до температур порядка  $0,1 \text{ K}$  и даже  $10^{-2} \text{ K}$  никаких отклонений от закона Кюри не происходит — обстоятельство, заслуживающее особого внимания.

### 9.3. ПРИНЦИП НЕДОСТИЖИМОСТИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

**Магнитокалорический эффект.** При очень низких температурах для охлаждения вещества нельзя применять ни обратных циклов (с производством работы или с использованием дроссель-эффекта, см. § 6.2) из-за невозможности практически осуществить процесс адиабатического расширения; ни эндотермических превращений вещества, которые становятся нереализуемыми (вследствие вырождения принципа минимальности свободной энергии в принцип Томсена — Бергло). Единственным средством выхода в область сверхнизких температур, очень близких к абсолютному нулю, является метод адиабатического размагничивания, основанный на использовании *магнитокалорического эффекта* (Дебай, 1962 г.; Джикок, 1967 г.). Оба исследователя, открывшие эффект независимо друг от друга, предложили применять в качестве рабочего вещества парамагнитную соль — сульфат гадолиния (так как было известно, что это вещество удовлетворяет закону Кюри вплоть до самых низких температур). Не вникая в технические подробности, рассмотрим процесс, посредством ко-

торого метод реализуется, и основные характеризующие его количественные соотношения.

Процесс представляет собой следующую совокупность операций. Предварительно рабочее вещество охлаждается, для этого его приводят в тепловой контакт с гелиевой баней. Затем, не нарушая теплового контакта, включают внешнее магнитное поле (вызывающее некоторое термическое возмущение) и дожидаются восстановления температурного равновесия. В течение этой стадии процесса гелиевая баня выполняет по отношению к парамагнитной соли функции термостата. После установления равновесия тепловой контакт между системой и окружающей средой (между рабочим веществом и гелиевой баней) прерывают и магнитное поле выключают. Таким образом, поле снимается с системы, термически изолированной. На этом процесс заканчивается. Обсудим закономерности, определяющие рассматриваемые взаимодействия системы с окружающей средой, с количественной стороны.

Парамагнитная соль представляет собой систему с тремя степенями свободы — это термодинамическая система, обладающая дополнительно способностью реагировать на внешнее магнитное воздействие. В соответствии с условиями процесса выберем в качестве основных (независимых) переменных температуру  $T$ , давление  $p$  и напряженность магнитного поля  $H$ . Этой совокупности переменных как естественных соответствует в качестве характеристической функции свободная энтальпия (изобарно-изотермический потенциал)  $\Phi$ . Напомним, что дифференциал этой функции определяется в виде  $d\Phi = -S dT + V dp - MdH$ .

Заметим прежде всего, что давление в течение всего процесса остается неизменным; поэтому во всех соотношениях мы будем полагать  $p = \text{const}$  (практически  $p = 0$ , так как с целью термической изоляции рабочего вещества в объеме системы создается глубокий вакуум; тепловой контакт с гелиевой баней осуществляется посредством включения теплопроводящей связи). Далее, переходя к рассмотрению первой операции — наложению магнитного поля напряженностью  $H$  в условиях термостатирования системы, имеем  $(\partial S / \partial H)_{p,T} = (\partial M / \partial T)_{p,H}$ . Но согласно закону Кюри  $(\partial M / \partial T)_{p,H} = -CH/T^2$  и, следовательно,  $(\partial S / \partial H)_{p,T} = -CH/T^2$ .

Таким образом, при наложении магнитного поля энтропия уменьшается. Это означает, что от системы отводится теплота (выделяющаяся при намагничивании). Ко-



личество отдаваемой термостату теплоты, соответствующее элементарному процессу, при котором напряженность магнитного поля изменяется на  $dH$ , определится в виде

$$dQ = TdS = -\frac{C}{T} \frac{dH^2}{2}.$$

Для вывода соотношения, характеризующего вторую операцию — снятие поля  $H$  с теплоизолированной системы, поступим следующим образом. Рассматривая энтропию  $S$  как функцию независимых переменных  $T$  и  $H$  (при  $p = \text{const}$ ), представим ее дифференциал в виде

$$dS = (\partial S / \partial T)_{p,H} dT + (\partial S / \partial H)_{p,T} dH.$$

Далее, имея в виду, что взаимодействие происходит в условиях термической изоляции системы (и, конечно, твердо помня, что рассматриваются только равновесные процессы), потребуем, чтобы дифференциал энтропии обратился в нуль:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} dH = 0, \text{ откуда } \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p,S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{p,H}$$

Заметим, что это уравнение можно получить непосредственно из формулы (3.35), которую применительно к рассматриваемым условиям перепишем в виде  $(\partial T / \partial H)_{p,S} (\partial H / \partial S)_{p,T} (\partial S / \partial T)_{p,H} = -1$ .

Произведение в правой части уравнения легко определяется. Для первого сомножителя немного ранее на основе закона Кюри было получено  $(\partial S / \partial H)_{p,T} = -CH / T^2$ . Для второго множителя непосредственно имеем  $(\partial T / \partial S)_{p,H} = T / C_{p,H}$ , где  $C_{p,H}$  — изобарная теплоемкость магнетика в целом при постоянной напряженности магнитного поля. Итак, окончательно

$$(\partial T / \partial H)_{p,S} = CH / (C_{p,H} T). \quad (9.9)$$

Производная  $(\partial T / \partial H)_{p,S}$  есть количественная мера магнитокалорического эффекта, и, следовательно, уравнение (9.9) определяет интенсивность этого эффекта. Очевидно,  $(\partial T / \partial H)_{p,S} > 0$ , так как все сомножители, входящие в правую часть уравнения, — величины существенно положительные. Метод адиабатического размагничивания очень эффективен. В условиях несколько видоизмененного процесса — парамагнитная соль служит термостатом (приемником теплоты), а охлаждаемым объектом является система ядерных спинов — достигнута температура порядка

$10^{-6}$  К. Однако ни этот, ни какой-либо другой мыслимый метод не может быть использован как средство получения температуры, точно равной абсолютному нулю. Это утверждение является частной формой выражения универсального принципа, к рассмотрению которого мы теперь перейдем.

**Недостижимость абсолютного нуля.** Процесс охлаждения системы невозможно довести до естественного мыслимого конца, когда ее температура становится равной абсолютному нулю: каковы бы ни были свойства системы, какие бы методы понижения ее температуры ни применялись, состояние, в котором строго удовлетворяется требование  $T=0$ , физически не может быть достигнуто. Это следует непосредственно из теплового закона Нернста. Действительно, как показало предшествующее обсуждение вопроса, при всех обстоятельствах заключительная стадия процесса охлаждения системы должна происходить в условиях термической изоляции системы и, следовательно, на этой стадии должно удовлетворяться требование неизменяемости ее энтропии. Предположение, что в итоге такого процесса система приходит в состояние, которому соответствует температура  $T=0$ , приводит к очевидному противоречию с законом Нернста. Согласно этому закону [уравнения (9.3) и (9.4)] любое состояние при  $T \neq 0$  с полной необходимостью совершенно независимо от значений, который принимают другие (не термические) параметры, удовлетворяет условию  $S=0$ . Но в начале рассматриваемого адиабатического процесса, в исходном состоянии, которое характеризуется значением температуры, отличным от абсолютного нуля, энтропия заведомо не равна нулю. Никакой адиабатический (равновесный!) процесс, как бы ни изменялись параметры, относящиеся к другим степеням свободы, не может соединить два ее состояния с различными значениями энтропии.

Надо дать себе ясный отчет в следующем. В случае сложной системы, обладающей помимо термической и деформационной другими степенями свободы, фигуративная точка, отображающая ее состояние в пространстве состояний, при заданном значении энтропии располагается на гиперповерхности постоянной энтропии  $S = \text{const}$ , например  $S = S_1$ . Множеству заданных значений энтропии  $S_1, S_2, \dots, S_n$  соответствует семейство однопараметрических непересекающихся гиперповерхностей  $S = S_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), поверхности не могут иметь общих точек, так как это означало бы, что энтропия не является однозначной

функцией состояния (например, точка, принадлежащая одновременно поверхностям  $S=S_i$  и  $S=S_j$ , отображала бы состояние, которое характеризуется двумя значениями энтропии —  $S_i$  и  $S_j$ ). Всякий (равновесный) адиабатный процесс отображается линией, целиком расположенной на гиперповерхности данного значения  $S$ . Перевод отображающей точки с одной поверхности на другую посредством процесса, подчиненного условию  $dQ=0$ , полностью исключен. Все точки, отображающие предельные состояния систем, которым приписывается значение температуры  $T=0$ , принадлежат поверхности  $S=0$ . Переход на эту поверхность с поверхности, соответствующей значению энтропии, отличающемуся от нуля на сколь угодно малую величину  $\Delta S$ , в форме адиабатического процесса невозможен.

Изложенные соображения оправданы самым общим образом, безотносительно к свойствам системы и индивидуальным особенностям физической обстановки. Поэтому можно формулировать как вполне универсальное положение *принцип недостижимости абсолютного нуля*. Следует особо отметить, что этим принципом вовсе не устанавливается существование некоего непреодолимого барьера. Принцип недостижимости абсолютного нуля представляет собой утверждение, что по самой физической сути охлаждение (в крайнем своем развитии) есть процесс асимптотического приближения к нулю температуры. Заслуживает внимания, что принцип недостижимости и закон Нернста вполне эквивалентны в смысле их взаимной обусловленности. Мы пришли к принципу недостижимости как к следствию из закона Нернста. Но возможна обратная логическая последовательность — вывод уравнения (9.3) из принципа недостижимости. Убедимся в этом посредством доказательства от противного. Итак, принимая условие недостижимости, одновременно полагаем, что при  $T \rightarrow 0$  энтропия может получать различные значения. Рассматривая энтропию как функцию температуры и параметра  $z$  (в частности, объема или давления) и устремив  $T$  к нулю при двух разных постоянных значениях этого параметра —  $z=z_1$  и  $z=z_2$ , предположим, например, что имеет место неравенство

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, z_2) < \lim_{T \rightarrow 0} S(T, z_1).$$

Следовательно, должно существовать такое значение температуры  $T=T_2$ , при котором удовлетворяется уравнение

$$S(T_2, z_2) = \lim_{T \rightarrow 0} S(T, z_1).$$

Но, очевидно, это значит, что из состояния  $(T_2, z_1)$  системе можно привести посредством адиабатического процесса к температуре  $T=0$ , что противоречит исходному условию. Таким образом, эквивалентность обеих формулировок установлена. Сам Нернст всегда формулировал свой закон как *принцип недостижимости абсолютного нуля*. Первоначально Нернст полагал, что недостижимость абсолютного нуля доказывается простой ссылкой на те противоречия, которые возникают, если допустить существование изотермы  $T=0$  (пересечение этой изотермой любых двух кривых семейства адиабат  $S=\text{const}$  свидетельствует о возможности перехода с одной адиабаты на другую без подвода или отвода теплоты). Однако иллюзорность предлагаемого доказательства выясняется сразу же, если принять во внимание, что (как это следует из известного уже к рассматриваемому времени закона самого же Нернста) изотерма  $T=0$  одновременно является линией постоянной энтропии  $S=0$ , замыкающей семейство кривых  $S=\text{const}$ , и возможность ее пересечения с какими-либо другими кривыми этого семейства полностью исключена.

Отметим, наконец, еще одно интересное следствие закона Нернста. Началом координат  $T, S$ -диаграммы не может служить точка  $T=0, S=0$ , так как линия  $T=0$  (*нулевая изотерма*) вообще не существует — она должна стянуться в точку  $S=0$ . Точка, отмечающая начало координат, может быть расположена на оси температур сколь угодно близко к точке  $(0, 0)$ , но не должна с ней совпадать.

## Глава десятая

### ПРОБЛЕМА ЭНТРОПИИ:

### РАЗЛИЧНЫЕ КОНЦЕПЦИИ И СИСТЕМЫ ОБОСНОВАНИЯ

#### 10.1. СУЩНОСТЬ ВОПРОСА И ЕГО ПОСТАНОВКА

**Предварительные замечания.** Эта, последняя, глава посвящена проблеме, рассмотрение которой не обогатит нас новыми знаниями и не расширит круга физических явлений, уже охваченных термодинамическим анализом ранее. Но своеобразные и очень не простые по своему принципи-

альному содержанию вопросы, возникающие при изучении намеченной проблемы, вернут нас к основам термодинамики, к ее исходным идеям и фундаментальным понятиям. Мы встретимся с необходимостью еще раз тщательно продумать сформировавшиеся у нас представления, иногда под новым углом зрения — и это дополнит их ранее не замеченными чертами, иногда в более сложном аспекте, придаст им большую глубину. Конечным итогом исследования явится уверенность в том, что факт существования энтропии утверждается самой логикой построения термодинамики, что факт этот по самой своей сути принимается как нечто данное уже в тот момент, когда вводится понятие термического взаимодействия (как взаимодействия своего рода, не сводимое к другим). Попытаемся проследить путь развития интересующей нас проблемы, начиная с того момента (по времени совпадающего с периодом начального становления термодинамики), когда она возникла как задача, крайне сложная по существу, с неясно очерченными по содержанию границами, и до конечной его стадии, для которой характерна строгая определенность смыслового содержания проблемы вместе с естественной простотой и ясностью ее решения. Особое внимание уделим трудностям, возникшим на этом пути; постараемся с возможной отчетливостью выяснить их происхождение.

Предпосылки применимости термодинамического метода исследования. Физическое явление становится объектом приложения термодинамического метода исследования после того, как ему могут быть сопоставлены две величины: координата состояния  $x$  и потенциал взаимодействия  $P$ . Каждая из этих величин характеризует явление в известных отношениях и выполняет свою специфическую функцию. В условиях равновесного взаимодействия (равновесность исследуемой физической ситуации есть необходимая предпосылка применимости термодинамического метода) обе величины в определенном сочетании образуют третью основную количественную характеристику явления — количество воздействия  $dQ = P dx$  [(см. § 2.7)].

Координата состояния есть та основная переменная, которой определяется род явлений. Наблюдения над ней дают основания для суждения о наличии или отсутствии взаимодействий данного рода. Изменение  $x_k$  — это признак, необходимый и достаточный для заключения о наличии взаимодействий «рода  $x_k$ ». Таким образом, существен-

ное значение имеет изменяемость величины  $x_k$  со временем.

Для потенциала характерной является картина пространственного распределения. При совершенной однородности поля потенциала проявление взаимодействия данного рода невозможно. Условие, необходимое и достаточное для возникновения взаимодействия, заключается в наличии разности потенциалов на контрольной поверхности. Разности эти полагаются весьма малыми по сравнению с абсолютными значениями потенциалов, вследствие чего изменение состояния системы имеет характер квазистатического процесса.

Основным свойством величин, относящихся к категории количеств воздействия, является их полная взаимная эквивалентность. Вне зависимости от каких бы то ни было особенностей процесса преобразования взаимно преобразуемые количества воздействия должны находиться в постоянном соотношении, которое всецело определяется выбором единиц их измерения. В предположении (которого мы всегда придерживаемся), что для количеств воздействия различного рода принимается одна и та же единица измерения, постоянство соотношения превращается в равенство. Таким образом, при изучении нового явления для характеристики количества воздействия может быть введена только такая величина, эквивалентность которой какому-либо другому (ранее изученному) количеству воздействия установлена с достаточной надежностью. Это условие является совершенно необходимым. Обратим, однако, внимание на следующее весьма существенное обстоятельство, которое легко может выпасть из поля зрения. Новое слагаемое, отображающее влияние взаимодействия, которое рассматривается как отличающееся по роду от всех других, ранее известных взаимодействий, может быть введено в (2.9) для внутренней энергии только при том условии, если этому взаимодействию отвечает некоторое изменение в системе, не воспроизводимое никакими другими способами. Именно это условие (и только оно) служит основанием для противопоставления изучаемого явления всем другим взаимодействиям. В этой связи полезно еще раз продумать действительный смысл равнозначности уравнений  $dQ_k = 0$  и  $dx_k = 0$ , отмеченной нами ранее. Во всяком случае, ясно, что появление нового слагаемого  $dQ_k$  в основном уравнении закономерно только в том случае, если ему может быть сопоставлена именно в этой форме некоторая тоже новая (по отношению ко всем

уже известным координатам состояния) величина  $x_k$ . Отметим, что в конечном счете термодинамика оперирует только параметрами состояния системы.

Количества воздействия имеют важное принципиальное значение, но не входят в окончательные уравнения. В тех случаях, когда интерес представляют непосредственно величины  $Q_k$ , они определяются через параметры  $P_k$  и  $x_k$  с помощью (2.7). Таким образом, подробное обсуждение вопроса об объеме предварительных знаний, необходимых для того, чтобы явление могло быть исследовано средствами термодинамики, приводит к следующим заключениям. Достаточно установить, какие именно величины играют роль координаты состояния и потенциала, и разработать методы их определения. Независимое измерение количества воздействия не является необходимым.

Мы пришли к требованиям, весьма ограниченным по объему, но вполне определенным по содержанию. Однако процесс развития знаний направляется теми физическими представлениями и теориями, которые существуют в данный момент, и, конечно, нет и не может быть никакого соответствия между фактическим состоянием знаний и потребностями позднее возникающей теории. Естественно, что фактические знания, которыми в начальный период формирования термодинамики наука располагала о том или ином явлении, развивались вне какой-либо связи с изложенной системой взглядов и в некоторых случаях не соответствовали столь определенным, хотя и немногочисленным требованиям. На этой почве, как мы увидим, возникали весьма значительные трудности, рассмотрение которых приводило к сложным и очень необычным по содержанию проблемам.

**Калориметрические представления.** Важная особенность учения о термических явлениях, в значительной мере определившая направление его развития, заключалась в том, что этим явлениям могла быть сопоставлена одна только непосредственно измеримая величина — температура. Значение температуры как термического потенциала не вызывает сомнения. Однако весьма существенно, что температура рассматривалась как единственная количественная мера, к которой должны быть сведены все термические эффекты. Здесь скрыты корни тех трудностей, которые проявились позднее с такой силой.

Первоначально теория термических явлений развивалась в рамках калориметрии, т. е. учения о количественных результатах прямого неравновесного обмена теплотой.

Этот процесс, как мы уже имели случай отметить (см. § 2.4), отличается той существенной особенностью, что несмотря на неравновесный характер явления никакие эффекты нового рода не возникают. Термическое количество воздействия, которому присвоено наименование количества теплоты, полностью сохраняется. Единственный результат всего комплекса явлений заключается в переносе некоторого количества теплоты от более нагретых тел к более холодным. Подобная однородность всех эффектов сообщает всему процессу большую простоту. И она, несомненно, способствовала быстрому и успешному развитию калориметрии. Однако именно эта простота в чрезвычайной степени усложнила задачу термодинамического анализа тепловых явлений.

Основное уравнение калориметрии — «закон сохранения количества теплоты» — выражает именно тот важнейший факт, что при неравновесном обмене происходит прямой перенос количества теплоты. Мы даем себе ясный отчет в ограниченности этого «закона сохранения» — сферой его приложения являются процессы неравновесного обмена. Между тем калориметрия утверждала его как некий универсальный принцип. Особого внимания заслуживает та форма, в которой представлен «закон сохранения». Явлениям теплообмена (в особенности в случае капельно-жидких и твердых тел, которые первоначально главным образом изучались калориметрией) наиболее естественным образом сопоставляется изменение температуры. И это предопределило форму выражения, которая была найдена для количества теплоты:  $dQ = CdT$ . Здесь  $dT$  — изменение температуры;  $C$  — «теплоемкость» тела, которое обменивается с окружающей средой количеством

теплоты  $dQ$ . «Закон сохранения» принимает вид  $\sum_{i=1}^n C_i dT_i = 0$ , где сумма распространена на все взаимодействующие тела.

Рассматривая эти уравнения, видим, что специфической мерой эффекта является  $dT$ , величина  $C$  отражает лишь влияние количества вещества и его свойств. Но это означает, что температуре отводится роль, которая в системе термодинамических понятий принадлежит координате состояния. Как термический потенциал температура применяется только для заключений качественного характера — при определении направления потока теплоты. В количественные соотношения температура непосредственно вводит-

ся только в такой форме, которая характерна для обобщенной координаты<sup>1</sup>.

**Задачи, подлежащие решению.** Таким образом, обстановка, в которой зарождалась термодинамика, отличалась большой сложностью, и с самого начала на пути её развития неизбежно должны были встретиться значительные трудности. Не будет преувеличением сказать, что «уравнение сохранения», которое со всей полнотой отражает калориметрическую концепцию теплоты, соединяет в себе зародыши всех фундаментальных проблем, определивших направление первоначального развития термодинамики тепловых явлений, а значит, в весьма большой степени и термодинамики вообще. Действительно, калориметрические воззрения должны были подвергнуться коренному пересмотру в следующих отношениях. Надо было установить подлинную физическую природу количества теплоты как величины, основное свойство которой заключается не «в сохраняемости», а в «преобразуемости», иначе говоря, надо было установить, что эта величина принадлежит к категории количеств воздействия. Эта проблема составила содержание первого начала термодинамики. Далее необходимо было восстановить роль температуры как потенциала. Наконец,—и это было наиболее трудной задачей—надлежало выяснить, какая физическая величина должна быть введена в качестве обобщенной координаты. Кроме того, возникал совершенно другого рода вопрос, не связанный с предыдущими задачами,—о тех особых свойствах тепловых взаимодействий, которые проявляются в условиях неравновесных процессов. Здесь перед нами две глубоко разнородные проблемы, которые историческим ходом развития термодинамики оказались соединенными в одно целое и составили содержание второго начала термодинамики.

В этой сложной и запутанной обстановке, когда основные проблемы термодинамики не только не были решены, но даже не были еще поставлены, появилась уже известная нам замечательная работа Карно «Размышления о движущей силе огня...»

<sup>1</sup> Впрочем, роль температуры как потенциала вполне отчетливо выражена в гипотезе Ж. Фурье, которая лежит в основе теории теплопроводности. Основная монография Фурье по математической теории теплопроводности вышла первым изданием в 1822 г., т. е. почти одновременно с «Размышлениями» С. Карно.

## 10.2. ИДЕИ КАРНО

**Система идей Карно.** Карно рассматривает задачу о тепловом двигателе в самой общей форме. Он исследует не свойства преобразующей системы, которая предполагается вполне произвольной, а особенности совершаемого ею кругового процесса. С полной отчетливостью определяется роль температуры как потенциала. Устанавливается неразделимость процессов получения работы и обмена теплотой между телами различной температуры. Количественная мера для субстрата переноса выбирается в соответствии с калориметрическими представлениями. Роль этой величины разъясняется на основе аналогии с массой падающей воды (температура, точнее, разность температур,—высота падения). Тем самым решается (в духе калориметрического понимания и, следовательно, по существу неправильно) вопрос о том, какая величина должна служить координатой состояния.

С поразительной точностью вводит Карно понятие о равновесном теплообмене при посредстве промежуточной среды и отмечает преимущества этой формы взаимодействия. Столь же тщательно обосновывается мысль об обратимости равновесных взаимодействий. Устанавливается, что при заданных температурных пределах невыгоднейшим является обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотерм и соединяющих их адиабат (цикл Карно). На основании идеи о невозможности вечного двигателя доказывается независимость работы этого цикла от свойств промежуточной системы. Выясняется характер связи между работой цикла и перепадом температуры. Весьма отчетливо подчеркивается необходимость двух источников разной температуры (и, следовательно, устанавливается принцип исключенного вечного двигателя второго рода).

В заключительной части работы в очень концентрированной форме весьма точно и ясно ставятся и решаются некоторые вопросы технической термодинамики, значение которых стало очевидным гораздо позднее.

Мы видим, что Карно получил многие из тех основных результатов, которые были рассмотрены нами в общей теории теплового двигателя как следствия из принципиальных положений термодинамики, установленные благодаря использованию ее современного аппарата. Но тем не менее система исходных представлений Карно в том виде, как она изложена в его мемуарах, не могла служить ра-



циональной основой для построения термодинамики. Кардинальный недостаток этой системы заключается в ее зависимости от калориметрической концепции теплоты. Чтобы сохранить для науки величайшей ценности знания, содержащиеся в работе Карно, необходимо было привести их в согласование с новыми воззрениями на природу теплоты. Именно под знаком решения этой задачи происходило формирование основ термодинамики на следующем этапе ее становления. Но прежде, чем перейти к изучению работ, относящихся к этому чрезвычайно важному периоду истории развития термодинамики, вернемся еще раз к «Размышлениям» Карно и сосредоточим внимание на некоторых свойственных этому исследованию особенностях изложения. Особенности эти, которые легко могут остаться незамеченными, заслуживают серьезного обсуждения — в них отражены характерные черты, отличающие строй мыслей Карно уже во время работы над первым его мемуаром<sup>1</sup>.

Общие идеи Карно и конкретные результаты, получаемые как умозрительное следствие этих идей (и сопоставляемые с данными опыта), образуют единую систему, которую следует оценить как теорию, основанную на калориметрическом понимании теплоты, т. е. подчиненную в количественном отношении принципу сохранения количества теплоты. В этом, как уже было отмечено, мы видим органический дефект системы взглядов Карно, в остальном превосходных не только для своего времени. Применение принципа сохранения количества теплоты — потенциального источника ошибок — явилось причиной неправомерности некоторых теоретических выводов. В этой связи интересно отметить, что заключительная часть мемуара, посвященная анализу прикладных проблем и не связанная с калориметрическими представлениями о природе теплоты [4, с. 51], совершенно безупречна и с современной точки зрения.

**О взглядах Карно на природу теплоты.** Традиционность воззрений Карно на природу теплоты фактически проявляется только в том, что он в своих теоретических рассуждениях широко использует принцип сохранения теплоты. Сама же идея вещественности теплоты (т. е. представление о теплоте как о невесомой жидкости — термическом

флюиде) на всем протяжении исследования не находит места, и ее влияние никак не проявляется. Поэтому представляется примечательным, что Карно употребляет оба термина, которые были приняты в вещественной теории теплоты: *chaleur* (в русской научной литературе — теплота, тепло) и *calorique* (теплород, теплотвор), применявшийся в качестве наименования термического флюида. Он ничего не сообщает о причинах, побудивших его к этому, и в примечании [4, с. 22] оговаривает, что оба термина — количество теплорода и количество теплоты — употребляются им «без различия». Но уже В. Оствальд, тонкий знаток работы Карно (он перевел ее на немецкий язык и снабдил примечаниями), отметил, что когда речь идет об аналогии с падением воды, всегда применяется термин «теплород». Сравнительный анализ употребления обоих терминов приводит к заключению, что второй из них — теплород — получает особый смысловой оттенок [вспоминная (см. § 1.2) об эффектах, проявляющихся при взаимодействии, мы сказали бы — оттенок, соответствующий понятию субстрата обмена (переноса)]. В отличие от этого термин «теплота» всегда применяется в качестве наименования собственно теплоты. Иллюстрируем это различие в словоупотреблении некоторыми примерами.

Прежде всего отметим, что создание «движущей силы» всегда связывается с теплотой (определение выражения «движущая сила», данное в специальном примечании [4, с. 19], строго соответствует современному понятию работы). Так, в [4, с. 20] сказано: «Согласно этому принципу недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: необходимо еще добыть холод; без него теплота стала бы бесполезной». Далее [4, с. 21]: «...неизменна ли по величине движущая сила тепла, или она изменяется вместе с агентом, с помощью которого она развивается, с промежуточной средой, выбранной как орудие действия теплоты?» В примечании [4, с. 24]: «Мы здесь не предполагаем никаких химических действий между телами, взятыми для получения движущей силы теплоты». Таких примеров можно привести много.

Итак, «движущая сила теплоты» — это словосочетание означает, что способностью производить работу обладает именно теплота. Но вместе с тем непрерывно, по разным поводам и в различной форме подчеркивается, что «развитие движущей силы» (производство работы) сопровождается переносом теплорода в сторону понижающейся

<sup>1</sup> На протяжении всей этой главы ссылки, приводимые без указания источника, относятся к русскому переводу работ, включенных в сборник [4].

температуры,— эта мысль имеет важное принципиальное значение для всей системы идей Карно. Так, поставив вопрос о влиянии физических свойств агента, с помощью которого «развивается» движущая сила, на ее значение, Карно далее продолжает: «Ясно, что этот вопрос может быть сделан только для заданного количества тепла и для заданной разности температур», а несколько дальше: «...спрашивается, какое количество движущей силы может быть получено при переносе определенного количества теплорода...» от нагретого тела к холодному (температуры тел заданы). Характер соответствия между обоими понятиями (теплота и теплород), равно как роль теплорода в качестве субстрата переноса, выступает здесь достаточно отчетливо. Эти же особенности словоупотребления ясно проявляются в ситуации, отмеченной Оствальдом [4, с. 26].— сопоставление движущей силы падающей воды с движущей силой теплоты как величиной, зависящей от количества теплорода и высоты его падения, т. е. перепада температуры.

Таким образом, имеются определенные основания полагать, что свойственная мемуару Карно двойственность терминологии обусловлена достаточно серьезными причинами. По-видимому, Карно ощущал необходимость расчленения сложного понятия количества теплоты, которое у него сформировалось на две различные величины, которые в системе наших термодинамических понятий мы определили бы как количество воздействия (*chaleur*) и координату состояния (*calorique*). Что же касается его замечания о тождественности выражений «количество теплоты» и «количество теплорода» (употребляемых «без различия»), то, по-видимому, его следует рассматривать в связи с вопросом об отношении Карно (в период его работы над «Размышлениями») к современной ему теории теплоты в целом — отношении сложном и отнюдь не однозначном.

С одной стороны, Карно, несомненно, принимает теорию (уже по одному тому, что она применяется без каких-либо исправлений) и сам об этом прямо говорит, но, с другой, весьма существенно, что каждое упоминание о применении теории сопровождается критическими замечаниями, выражающими неудовлетворенность ее состоянием. Так, в специальном примечании [4, с. 29] подчеркивается, что излагаемые доказательства опираются на основное положение теории, которое представляется в виде утверждения о равенстве нулю алгебраической суммы ко-

личеств теплоты, соответствующих круговому изменению состояния тела. Далее относительно этого положения говорится: «Отрицать его — значит разрушать всю теорию тепла, основывающуюся на этом положении». И непосредственно за этим следует поразительный комментарий. «Впрочем, заметим мимоходом, основные положения, на которые опирается теория тепла, требуют внимательного исследования. Некоторые данные опыта представляются необъяснимыми при современном состоянии теории». Очень показателен следующий факт. Подводя итог сопоставления главного теоретического результата (независимость полученной работы от физических свойств рабочего вещества) с данными опыта, Карно высказывает мнение, что для полной уверенности в правильности результата необходимы дополнительные подтверждения, и далее относительно самого результата замечает [4, с. 51]: «Он опирается на признаваемую в настоящее время теорию, которая, нужно сознаться, не представляется нам непоколебимой твердостью». Здесь Карно явно воспользовался случаем, чтобы еще раз выразить свое критическое отношение к существовавшей теории.

Представляется несомненным, что при таком умонастроении Карно должен был заняться переработкой теории теплоты. Весьма вероятно, что одновременно с созданием «Размышлений» совершался (но, по-видимому, еще не закончился) пересмотр основ теории. Не является ли отмеченное выше противоречие (характер соответствия между понятиями «теплота» и «теплород», с одной стороны, и утверждение тождественности выражений «количество теплоты» и «количество теплорода», с другой) следствием того, что некоторые основные понятия уже получили новое качественное содержание, в то время как количественные закономерности еще не были пересмотрены? В этой связи возникает следующий очень интересный вопрос. Уже на первых страницах мемуара высказывается мысль, имеющая исключительно важное значение для всей системы идей Карно [4, с. 20]: «Возникновение движущей силы обязано в паровых машинах не действительной трате теплорода, а его переходу от горячего тела к холодному». К первой части фразы авторы русского перевода (известные советские физики В. Р. Бурсиан и Ю. А. Крутков) дают примечание, которое мы приведем здесь целиком: «Это, как мы теперь знаем, неверное утверждение, неизбежное на почве старой теории тепла, которая считала, что при всех тепловых процессах количество тепла в при-

нимающих участие телах остается неизменным, что и приводит, естественно, к воззрению на теплоту, как на особое вещество, «теплород», обладающее свойством неуничтожаемости. Вторая же часть предложения есть ясная и точная формулировка основной идеи, последовательно проводимой через все сочинение и (в той или иной формулировке) лежащей в основе второго начала классической термодинамики». Все это, несомненно, правильно. Но надо обсудить следующий вопрос. Утверждается, что возникновение движущей силы «обязано не ... действительной трате теплорода» (количество которого при этом остается неизменным). Однако почему внимание концентрируется на неизменяемости количества теплорода, а не количества теплоты?

Как было отмечено (и подтверждено на примерах), возникновение движущей силы всегда рассматривается как эффект, обусловленный действием теплоты. О теплороде при этом во всех случаях говорится в определенном контексте — в связи с сопутствующим эффектом переноса его от нагретого тела к холодному. Здесь же мысль формулируется так, что явным образом устанавливается прямая причинная зависимость возникновения движущей силы от изменений, испытываемых теплородом. Можно, конечно, стать на ту точку зрения, что поскольку была оговорена тождественность выражений «количество теплоты» и «количество теплорода», постольку совершенно естественно предпочтение отдано (по очевидным стилистическим соображениям) выражению «трата теплорода». Однако если принять во внимание тщательную обдуманность применения обоих терминов на всем протяжении работы, то это предположение приходится признать мало убедительным. Быть может, Карно сказал в точности то, что считал нужным сказать, и не в том ли дело, что ему уже представлялась «непоколебимой твердостью» идея неуничтожаемости именно теплорода (но отнюдь не теплоты). Если допустить, что к тому времени, когда Карно завершал работу над окончательным текстом «Размышлений», уже совершилась дифференциация понятий теплоты и теплорода, то обсуждаемая фраза получает существенно более глубокий смысл: возникновение движущей силы обязано не действительной трате теплорода (ибо оно обусловлено тратой теплоты), а его переходу от горячего тела к холодному, что является единственной возможностью возратить в окружающую среду избыточное количество теплорода, ранее заимствованного у горячего тела, а это не-

обходимо для восстановления первоначального состояния промежуточной среды. Мы видим, что эта фраза из свидетельства приверженности Карно господствовавшей теории теплоты превращается в доказательство принципиальной новизны его идей, их чрезвычайно высокой познавательной ценности.

Вернемся, однако, от предположений к достоверным фактам.

В научной биографии Карно выход в свет его мемуара был промежуточной вехой — интенсивная работа, посвященная исследованию основ теории теплоты, продолжалась до конца его жизни. Мы не в состоянии дать себе полный отчет в том, какого уровня знаний достиг Карно в своих исследованиях — к великому сожалению, сохранилась лишь некоторая часть его рукописей. Но и то, что сделалось достоянием науки, дает бесспорные основания для следующего заключения. С поразительной ясностью Карно изложил закон сохранения энергии, определил природу теплоты как особой формы энергии и вычислил механический эквивалент теплоты. Следовательно, Карно сделал тот решающий шаг, который был так необходим, чтобы его система идей, его теория теплоты могла явиться основой для построения новой зарождающейся науки, названной впоследствии термодинамикой. Нам неизвестно, насколько он продвинулся в направлении, определявшем дальнейший путь развития науки. Но то, что мы знаем о Карно на основании изучения его первой работы, заставляет думать, что только преждевременная смерть (он умер на тридцать седьмом году жизни) могла помешать ему добиться полной ясности в вопросе об особенностях термического взаимодействия (по крайней мере, в равновесных условиях), т. е. переосмыслить понятие теплорода, определить его как особого рода величину ( $S$ ), которая является подлинным аналогом массы падающей воды (ибо она в отличие от количества теплоты, способной преобразоваться в движущую силу, всегда переносится в неизменном количестве в сторону понижающейся температуры) и связана с количеством теплоты соотношением  $dQ = T(t)dS$  [где  $T(t)$  — некоторая функция температуры  $t$ ]. А быть может, также с присущей ему глубиной и точностью мысли, он сумел бы показать, что  $T(t)$  представляет собой ту самую слегка модифицированную температуру, которая входит в полученное им [4, с. 41] уравнение состояния газа  $V = C(267 + t)/p$  (слагаемое 267, соответствующее современному 273,15, согласовано с имевшимися

опытными данными). Во всяком случае, это представляется вполне вероятным.

Результаты, полученные Карно, уже после выхода в свет его первой работы, будь они своевременно опубликованы, несомненно, имели бы для развития науки значение, которое невозможно переоценить. Однако обстоятельства сложились так, что они практически вообще не оказали на науку никакого влияния. Первые сведения о них появились в печати только в 1878 г., т. е. спустя почти полвека. За это время обстановка весьма существенно изменилась — период формирования новых воззрений на природу теплоты остался далеко позади, и термодинамика, построенная в полном согласии с новыми воззрениями, достигла сравнительно высокого уровня развития. Таким образом, если правильно, что термодинамика возникла как продукт синтеза идей Карно и принципа эквивалентности теплоты и работы, то надо признать, что реально принцип этот был внесен в науку независимо от исследований Карно.

### 10.3. КЛАССИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОБОСНОВАНИЯ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ

Согласование идей Карно с принципом эквивалентности теплоты и работы. Новые воззрения, устанавливающие эквивалентность теплоты и работы, получили общее признание и окончательно утвердились в науке к середине XIX столетия. Этими воззрениями отвергался весь круг представлений, связанных с принципом сохранения теплоты. Между тем Карно при обосновании своих взглядов в определенных отношениях существенным образом опирался на эти представления. Поэтому задача, которая возникла перед учеными, считавшими необходимым сохранить для науки основные результаты теории Карно, заключалась не в частичном исправлении его выводов, а в радикальной переработке системы их обоснования. Задача эта получила решение в работах В. Томсона и Р. Клаузиуса спустя примерно 30 лет после выхода в свет «Размышлений» Карно. На рубеже, разделяющем первую и вторую половины XIX столетия, были опубликованы первые работы, появлением которых ознаменовалось начало процесса, закончившегося созданием основ термодинамики как особой системы научных знаний. К этому времени в учении о теплоте сложилась крайне сложная обстановка. Для этого имелись очень серьезные глубоко принципиальные причины.

В рамках вещественной теории теплоты положение о необходимости для получения движущей силы двух источников теплоты разной температуры, являющееся краеугольным камнем всей системы идей Карно, обосновывалось непосредственным обращением к принципу исключенного вечного двигателя. Действительно, если бы движущая сила была получена как результат взаимодействия промежуточной среды с одним только источником, то ее возникновение после возвращения промежуточной системы в первоначальное состояние было бы (вследствие обращения в нуль количества теплоты, которой промежуточная система обменивается с источником при круговом процессе) единственным остающимся эффектом, т. е. имело бы место явное нарушение принципа. Таким образом, переход теплоты от горячего тела к холодному является совершенно необходимым элементом процесса создания движущей силы посредством теплоты. При замещении принципа сохранения теплоты принципом эквивалентности теплоты и работы ситуация коренным образом изменяется. В этих условиях предположение о возможности получения движущей силы при взаимодействии промежуточной среды, совершающей круговые процессы, с единственным источником теплоты ни в малейшей мере не противоречило бы принципу исключенного вечного двигателя. По самому смыслу принципа эквивалентности полученная движущая сила представляет собой преобразованную теплоту, ее «возникновение» есть одновременное «исчезновение» эквивалентного (т. е. по существу равного) количества теплоты.

Итак, если считать единственной основополагающей идеей принцип эквивалентности и соответственно принять в качестве единственного критерия правильности умозрительных заключений их непротиворечивость по отношению к этому принципу, то вообще не остается никаких причин даже для возникновения мысли о необходимости второго источника теплоты меньшей температуры. Но это означает, что основная мысль Карно («...недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: необходимо еще добыть холод...»), являющаяся обязательной предпосылкой его теоретических построений, полностью исключается (со всеми вытекающими отсюда последствиями). Тщательно аргументированные рассуждения и безупречные по логической строгости выводы Карно теряют силу; система его идей в целом лишается почвы. На первый взгляд представляется, что в этих условиях наи-



более разумно вообще отказаться от основных выводов Карно. Убежденным сторонником этой точки зрения был Дж. Джоуль. Однако наиболее тонкие знатоки работы Карно, Томсон и Клаузиус, оценили ситуацию иначе. Принципиальная позиция, которую эти ученые определили уже в первых своих работах, посвященных рассматриваемой проблеме (Томсон, 1849 г., Клаузиус, 1850 г.), и затем последовательно отстаивали и развивали, кратко может быть охарактеризована так. При согласовании идей Карно с принципом эквивалентности возникают некоторые трудности. Но полный отказ от теории Карно привел бы к существенно более значительным трудностям. Правильным надо признать такое решение, которое позволяет сохранить главные результаты, полученные Карно, и вместе с тем полностью исключает первоначальное их доказательство, несовместимое с принципом эквивалентности теплоты и работы. Таким образом, была поставлена задача создания теории теплоты, вбирающей в себя содержание идей Карно, но построенной на совершенно иной основе, не противоречащей принципу эквивалентности. Эта программа была реализована — в итоге возникла термодинамика.

Совершенно обязательной предпосылкой построения подобной внутренне непротиворечивой теории, несомненно, надо считать установление некоего принципа, который мог бы явиться для нее новой основой, принимаемой взамен отвергнутого принципа сохранения теплоты. Найти такого рода принцип было очень не просто. Являясь наряду с принципом эквивалентности одним из исходных положений теории, он должен обладать достаточной степенью непосредственной очевидности, чтобы его можно было ввести без доказательств. Далее, к нему предъявляется требование, чтобы, согласуясь с принципом эквивалентности, он, однако, не уступал принципу сохранения теплоты в отношении объема вытекающих из него следствий, существенных для процесса преобразования теплоты в работу, т. е. непосредственно самим принципом должны быть причинно обусловлены такие свойства процесса преобразования теплоты в работу, как необходимость двух термических источников разной температуры и независимость эффективности процесса от физических свойств промежуточной среды. Соответствующие принципы были предложены (и использованы для разработки основ теории) независимо Клаузиусом (в 1850 г.) и Томсоном (в 1851 г.). По форме эти принципы отличаются друг от друга, но логиче-

ски они связаны между собой, и, как отметил уже сам Томсон, по существу один из них может быть получен как следствие другого. Таким образом, первый опыт изложения основ термодинамики был осуществлен почти одновременно в двух вариантах, принадлежащих разным авторам. Мы сосредоточим внимание на системе идей Клаузиуса. Их развитию и углублению посвящены его дальнейшие исследования, систематически продолжавшиеся в течение многих лет после опубликования первой работы. Не подлежит сомнению, что научные воззрения Клаузиуса в значительной мере определили весь ход процесса формирования термодинамики.

**Постулат Клаузиуса.** Принцип, называемый обычно *постулатом Клаузиуса*, изложен следующим образом: «Теплота не может переходить само собой от более холодного тела к более тепловому». Это очень просто построенное предложение получает, однако, достаточно сложное содержание вследствие того, что в слова «сама собой» вкладывается особый смысл. Клаузиус уделял большое внимание разъяснению подлинного значения этих слов и неоднократно возвращался в своих работах к их истолкованию, стремясь добиться полного понимания. Суть вопроса сводится к следующему. Простейшая интерпретация слов «сама собой» как выражения непосредственности действия приводит к совершенно правильному утверждению, что теплота не может переходить непосредственно (т. е. в форме прямого неравновесного взаимодействия) от более холодного тела к более тепловому, и, конечно, принцип Клаузиуса включает в себя это утверждение как наиболее простой частный случай. Но такое утверждение полностью лишено познавательной ценности, так как выраженные в нем знания совершенно тривиальны и содержатся уже в самом понятии «более нагретое (холодное)» тело (точнее, лежат в основе определения понятия «более высокая», соответственно «более низкая», температура). Элементарная негативная сторона принципа наименее существенна. Его подлинное значение заключается в том, что им определяются условия реализуемости процесса переноса теплоты от более холодного тела к более тепловому, или, иначе говоря, устанавливаются ограничения, при которых этот процесс становится возможным. Эти ограничения сводятся к требованию, чтобы основной процесс (передача теплоты от холодного тела к тепловому) совершался не изолированно, а в сочетании с другими процессами — при том непременно дополнительном условии, что по крайней мере



один из этих процессов представляет собой переход теплоты в обратном направлении — от горячего тела к холодному — или же вызывает такое изменение в окружающей среде, обращение (и тем самым аннулирование) которого связано с такого рода обратным переходом. В системе взглядов Клаузиуса этот обратный переход теплоты (непосредственно осуществляемый или опосредствованно представленный другими изменениями) получает смысл компенсации основного процесса перехода теплоты от холодного тела к теплему. В этой связи Клаузиус предлагает альтернативный вариант своего принципа: в форме утверждения невозможности перехода теплоты от более холодного тела к более теплему без компенсации.

**Доказательство теоремы Карно по Клаузиусу и по Томсону.** Исходя из своего принципа, Клаузиус дает новое обоснование теоремы Карно о независимости эффективности процесса получения работы из теплоты от физических свойств промежуточной среды. Метод доказательства, применяемый им (как это отметил Томсон, использовавший тот же метод в своем исследовании), вполне аналогичен методу, принятому еще Карно. Рассмотрим это доказательство, причем для удобства изложения сформулируем содержание задачи как доказательство независимости КПД цикла Карно от физических свойств преобразующей системы.

Рассматриваются две преобразующие системы (I и II), обладающие существенно различными физическими свойствами. Системы совершают цикл Карно, взаимодействуя с одними и теми же двумя источниками теплоты. Убедимся, что равенство КПД обеих систем можно доказать, ограничив аргументацию только принципом эквивалентности и принципом Клаузиуса. Для количества теплоты, которой система обменивается с горячим и холодным источниками, примем обозначения  $Q'$  и  $Q''$  соответственно. В таком случае работа определяется как  $L = Q' - Q''$ . Для КПД будем иметь  $\eta = L/Q' = (Q' - Q'')/Q'$ . Условимся отмечать величины, относящиеся к первой системе, индексом I, ко второй — индексом 2.

Отрегулируем системы так, чтобы выполнялось требование

$$L_1 = L_2. \quad (10.1)$$

При этом условии обе системы могут образовать единый самостоятельно действующий агрегат: одна из систем совершает прямой цикл и производит работу,

которую расходует другая система, совершающая обратный цикл. Для конкретности положим, что двигателем служит система I, и одновременно допустим, что ей свойствен более высокий КПД. Итак, полагаем

$$\eta_1 > \eta_2, \text{ или } L_1/Q_1' > L_2/Q_2'.$$

Отсюда в силу (10.1) имеем  $Q_1' < Q_2'$ . Но из (10.1) следует также  $Q_1' - Q_1'' = Q_2' - Q_2''$  и, значит, должно быть

$$Q_1'' < Q_2''. \quad (10.2)$$

Мы видим, что единственное изменение, остающееся в окружающей среде по окончании круговых процессов, совершаемых обеими системами, заключается в переходе от холодного тела к горячему количества теплоты  $Q_2'' - Q_1''$  (которое, конечно, равно  $Q_2' - Q_1'$ ). Этот результат противоречит принципу Клаузиуса, и, следовательно, предположение, что система I обладает более высоким, чем система II, КПД, должно быть отвергнуто. Очевидно, надлежит исключить и противоположное предположение ( $\eta_2 > \eta_1$ ), так как в предшествующих рассуждениях ничего не изменится, если функцию двигателя приписать системе II (т. е. обратить оба процесса). Таким образом, единственным возможным предположением о соотношениях между КПД систем является их равенство:  $\eta_1 = \eta_2$ . Независимость КПД цикла Карно от свойств преобразующей системы доказана.

Теперь отвлечемся ненадолго от обсуждения системы взглядов Клаузиуса и посмотрим, как может быть доказана эта же теорема на основании принципа Томсона. Этот принцип, как нам известно (см. § 6.2), заключается в утверждении невозможности непрерывного получения работы посредством охлаждения некоторого источника теплоты ниже температуры наиболее холодного тела окружающей среды. Для этой цели воспользуемся той же совокупностью двух систем, но отрегулируем ее так, чтобы выполнялось условие

$$Q_2' = Q_1'. \quad (10.3)$$

В остальном воспроизведем предыдущую ситуацию и так же, как и ранее, положим

$$\eta_1 > \eta_2, \text{ или } \frac{Q_1' - Q_1''}{Q_1'} > \frac{Q_2' - Q_2''}{Q_2'}.$$

Отсюда в силу (10.3) получаем

$$Q_1' - Q_1'' > Q_2' - Q_2'', \text{ или } Q_2'' - Q_1'' > 0. \quad (10.4)$$

Кроме того, имеем

$$L_1 - L_2 = (Q_1' - Q_1'') - (Q_2' - Q_2'') = Q_2'' - Q_1'' > 0. \quad (10.4')$$

Таким образом, остающимся эффектом является (в явном противоречии с принципом Томсона) производство работы посредством охлаждения холодного источника, от которого отводится количество теплоты  $Q_2'' - Q_1''$ , преобразуемой в эквивалентное количество работы  $L_1 - L_2$ . Все последующее самоочевидно.

Сопоставление обоих доказательств очень поучительно. Отчетливо обнаруживается взаимная логическая обусловленность принципов Клаузиуса и Томсона. Наглядно, в конкретной форме проявляется общность исходных представлений, берущих начало в идеях Карно. И вместе с тем при более внимательном рассмотрении раскрывается присущая каждому принципу специфика, свидетельствующая о различии в понимании того, что является самым существенным, какую определяющую мысль должен выразить принцип. Немного позднее (в связи с анализом логического строя воззрений Клаузиуса) мы подробно обсудим этот вопрос. А теперь вернемся к изучению системы его взглядов.

Тот факт, что КПД цикла Карно не зависит от физических свойств преобразующей системы, имеет решающее значение для всего теоретического построения Клаузиуса. Действительно, поскольку собственные свойства системы не существенны, КПД цикла может зависеть только от условий в окружающей среде, которые определяются заданием температур обоих источников  $T'$  и  $T''$ . Это означает, что КПД является однозначной функцией этих температур. Но, вместе с тем КПД цикла может быть представлен в виде

$$\eta_c = (Q' - Q'')/Q' = 1 - Q''/Q'.$$

Итак, можно утверждать, что самым общим образом в условиях цикла Карно должно удовлетворяться уравнение

$$Q''/Q' = f(T', T'').$$

Интересно отметить, что это уравнение получается как естественное и необходимое следствие вывода Карно [4, с. 30]: «Движущая сила тепла не зависит от агентов, взятых для ее развития, ее количество исключительно определяется температурами тел, между которыми, в ко-

нечном счете, производится перенос теплорода», если его переосмыслить в соответствии с принципом эквивалентности.

**Новые результаты; выражение для  $dQ$ .** Дальнейшее развитие идей Клаузиуса в полной мере обусловлено независимостью КПД цикла Карно от рода рабочего тела. Опираясь на этот факт, Клаузиус сводит общую задачу определения вида функции  $f$  к ее вычислению в частном случае, когда свойства тела заданы в аналитической форме. В качестве такого тела естественно принимается идеальный газ, определенный как вещество, удовлетворяющее системе (3.6). Мы уже имели случай при обсуждении проблемы шкалы абсолютной температуры (см. § 5.4) подробно рассмотреть так поставленную задачу и убедиться в том, что на этом пути можно не только решить вопрос о виде функции  $f$ , но и получить другие, гораздо дальше идущие результаты, включая доказательство существования энтропии как термической координаты состояния, а также установление тождественности абсолютной температуры (термического потенциала) и температуры идеально-газовой. Поэтому ограничимся замечанием, что Клаузиус, применив метод разбегания произвольного кругового процесса на элементарные циклы Карно (см. § 5.4), прошел весь этот путь, конечной точкой которого явился вывод уравнения  $dQ = TdS$ . Тем самым была доказана тождественность обеих температур — абсолютной и идеально-газовой, которой он с самого начала присвоил название абсолютной с обязательством позднее оправдать это наименование.

Значение результатов, полученных Клаузиусом, исключительно велико. В нашей системе представлений их следовало бы определить как решение проблемы термических параметров состояния: доказано существование термической координаты состояния, для которой он предложил название энтропии, и установлен метод определения потенциала термического взаимодействия. Конечно, вся важность этого шага раскрывалась постепенно вместе с развитием термодинамики. Но, несомненно, уже с самого начала было очевидно (во всяком случае, для наиболее выдающихся ученых того времени), что благодаря исследованиям Клаузиуса получены ответы на вопросы, решение которых являлось совершенно необходимой предпосылкой построения основ термодинамики. В этой связи заслуживает внимания следующее обстоятельство. В фундаментальном сочинении Клаузиуса «Механическая теория

теплоты» гл. III (Второе начало механической теории теплоты) заканчивается фразой: «Это уравнение дает еще одно выражение второго начала механической теории теплоты, очень удобное во многих исследованиях» [4, с. 148], которой непосредственно предшествует вывод уравнения  $dQ = TdS$ . Интересно, что этой мысли уделяется такое место в итоговом труде Клаузиуса, относящемся к более позднему времени, чем хорошо известные его высказывания, которыми второе начало характеризуется как принцип возрастания энтропии. Очевидно, он считал необходимым подчеркнуть, что возможность представления элементарного количества теплоты в виде произведения  $TdS$  имеет важное самостоятельное значение — если не принципиальное, то во всяком случае практическое.

**Анализ постулата Клаузиуса.** Имея в виду все сказанное, обсудим более подробно разработанную Клаузиусом систему обоснования понятия энтропии, обычно называемую классической. Это поможет нам правильнее и глубже понять подлинный смысл полученных результатов. Обратимся прежде всего к исходному пункту системы — постулату Клаузиуса — и отметим следующую его особенность: постулат построен так, что самой его структурой подчеркивается особое значение идеи асимметрии как основного свойства термических взаимодействий. Смысл постулата заключается в утверждении неосуществимости перехода теплоты от холодного тела к горячему как процесса изолированного, не связанного с другими изменениями в окружающей среде, и, таким образом, перенос теплоты с нижнего температурного уровня на верхний противопоставляется процессу противоположного направления по вполне определенному признаку.

Мысль о том, что противопоставление друг другу процессов переноса теплоты в противоположных направлениях имеет под собой глубокие принципиальные основания, весьма характерна для всего строя идей Клаузиуса. Об этом убедительно свидетельствует следующий абзац [4, с. 133], которым начинается гл. III книги «Механическая теория теплоты»: «Различные соображения, касающиеся природы и поведение теплоты, привели меня к убеждению, что проявляющееся при теплопроводности и обыкновенном излучении тепла стремление теплоты переходить от более теплых тел к более холодным, выравнивая таким образом существующие разницы температур, связано так тесно с самой ее сущностью, что оно должно иметь силу при всех обстоятельствах. Поэтому я выдвинул в качестве принципа

следующее предложение ... ». И далее формулируется постулат.

Мы видим, что форма, которую Клаузиус выбрал для своего нового принципа, определяется концепцией односторонней направленности процессов термического взаимодействия как свойства, органически присущего им по самой природе и имеющего силу «при всех обстоятельствах». (Особенно отчетливо это проявляется, если рассматривать вторую редакцию постулата. Идея компенсации получает ясный физический смысл: эффект, противоречащий по направлению естественной тенденции в развитии процесса и осуществляемый вопреки этой тенденции, компенсируется другим эффектом, который согласуется с ней.) Эта концепция, естественно, наложила определенную печать на все последующее теоретическое построение. Однако очень подробное обсуждение свойств процессов термического взаимодействия (см. § 2.4) привело нас к бесспорному заключению, что асимметрия свойственна только неравновесным процессам. В условиях равновесного взаимодействия все процессы (будь то перенос теплоты с одного температурного уровня на другой или взаимное преобразование теплоты и работы) характеризуются полной симметрией любых физически возможных эффектов. Между тем новый принцип был введен Клаузиусом как основа для анализа вопроса, который целиком относится к области равновесных взаимодействий. Если даже раздвинуть рамки исследования настолько, что первоначально поставленный вопрос (о новом обосновании независимости КПД цикла Карно от свойств преобразующей системы) перерастает в проблему обоснования энтропии, то и в этом случае весь круг рассматриваемых задач ни в каком отношении не выходит за границы теории равновесных процессов. Логические доказательства, применяемые для обоснования теорем Карно, существенным образом зависят от обратимости рассматриваемых процессов. Все аналитические соотношения, в конечном итоге приводящие к уравнению для элементарного количества теплоты, имеют смысл только в условиях квазистатического процесса. Само уравнение  $dQ = TdS$ , которое «дает еще одно выражение второго начала механической теории теплоты», имеет простой ясный смысл только в условиях равновесного взаимодействия.

Таким образом, сферой применения принципа являются, во всяком случае в первую очередь, равновесные процессы, т. е. такие физические ситуации, в которых не должны проявляться ни в какой форме различия в свойствах

процессов, обусловленные только различной их направленностью. И действительно, тот факт, например, что переход с верхнего температурного уровня на нижний в отличие от процесса противоположного направления может произойти «сам собой» в форме прямого неравновесного теплообмена, не оказал (и не мог оказать) никакого влияния на предшествующие рассуждения. Выясняется глубокое несоответствие между строем мыслей Клаузиуса, определившего содержание принципа и приданную ему форму, с одной стороны, и фактическими условиями применения этого принципа, с другой. Правда, формально говоря, принципом устанавливаются только свойства процесса переноса теплоты с нижнего температурного уровня на верхний и ничего не говорится о процессе обратного направления. Но построен принцип так, что к явно высказанной мысли (теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более теплому) естественным образом прибавляется (как нечто само собой подразумевающееся) дополнение: но теплота может переходить сама собой от теплого тела к более холодному. Только в совокупности эти две мысли воспринимаются как законченное суждение. Чтобы пояснить изложенные соображения и придать им более конкретное содержание, обсудим следующий вопрос (который впервые был рассмотрен в [1]).

**«Антипостулат».** Формулируется принцип: «Теплота не может переходить сама собой от более горячего тела к более холодному». Едва ли можно сомневаться в том, что этот принцип будет воспринят как положение, противоречащее принципу Клаузиуса, как своего рода антитеза, ему противостоящая. Однако, как это ни кажется удивительным на первый взгляд, легко убедиться, что это положение можно принять за основу при доказательстве независимости КПД цикла Карно от свойств преобразующей системы взамен постулата Клаузиуса, ничего по существу не изменяя в самом доказательстве (что, вероятно, должно показаться еще более удивительным).

Действительно, воспроизведем доказательство точно в том виде, в каком оно было изложено, и только в самом конце в качестве соотношения, которое подлежит опровержению, выберем неравенство  $\eta_1 < \eta_2$  (а не  $\eta_1 > \eta_2$ , как было ранее, — это единственное изменение во всем ходе доказательства). В этом предположении сразу получается  $Q_1' > Q_2'$  (и соответственно  $Q_1'' > Q_2''$ ). Следовательно, от теплого тела холодному передается количество теплоты  $Q_1' -$

$-Q_2'$  (равное  $Q_1'' - Q_2''$ ) без каких-либо других изменений в окружении системы, что противоречит исходному принципу. Все последующее не требует пояснений. Теорема о независимости КПД цикла Карно от свойств системы доказана. Мы убедились, что замена постулата Клаузиуса (исходной предпосылки) его антитезой (физически абсурдной предпосылкой противоположного содержания) не отражается ни на существе получаемых результатов, ни на способе их получения. Это заставляет отнести к самим рассуждениям с большой осторожностью. Возникает мысль, что конечные выводы не находятся в логической зависимости от исходных предположений. Разберемся во всем этом подробнее.

**Постулат Клаузиуса и «четыре запрета».** Тщательное изучение закономерностей поведения термодинамической системы, совершающей равновесные (квазистатические, обратимые) круговые процессы, привело нас (см. § 2.4) к очень важной идее неразделимости взаимодействий. Утверждается существование неразрывной однозначно определенной связи между сохраняющимися эффектами — взаимными преобразованиями количеств воздействия (преобразованием теплоты в работу и работы в теплоту), с одной стороны, и теплообменом между источниками теплоты (переносом теплоты с верхнего температурного уровня на нижний и с нижнего на верхний), с другой. Эта идея конкретизируется в виде четырех (по числу различных эффектов) «запретов», устанавливающих невозможность осуществления данного эффекта без некоторого определенного эффекта другого рода, например ... «невозможен переход теплоты от горячего тела к более холодному без превращения теплоты в работу».

Имея в виду сущность разбираемого нами вопроса, подчеркнем сразу же, что соотношение между двумя процессами, связанными такого рода «запретом», никоим образом нельзя интерпретировать как какую-то форму компенсации. Запрет вида  $A \rightarrow B$  полностью равноправен запрету вида  $B \rightarrow A$ . Переход теплоты от горячего тела к холодному без превращения теплоты в работу невозможен в такой же мере, как превращение теплоты в работу без перехода теплоты от горячего тела к холодному; и точно так же превращение работы в теплоту без перехода теплоты от холодного тела к горячему и переход теплоты от холодного тела к более горячему без превращения работы в теплоту невозможны в равной мере. Повторим еще раз: в условиях *равновесного* взаимодействия полностью исклю-

чается возможность какого-либо преимущественного направления процессов, какой либо тенденции к одностороннему их развитию. Поэтому представление о компенсации одного процесса другим в корне чуждо идеи «неразделимости» по самому ее существу.

Полный объем знаний относительно ограничений, налагаемых на условия реализуемости равновесного обмена теплотой между телами существенно различной температуры, можно объединить следующим положением: теплота не может переходить ни от холодного тела к горячему, ни от горячего к холодному без превращения работы в теплоту и теплоты в работу соответственно. (Конечно, можно аналогичным образом формулировать условия, ограничивающие осуществимость взаимных превращений теплоты и работы в равновесной форме: невозможно превращение как теплоты в работу, так и работы в теплоту без перехода теплоты от горячего тела к холодному или от холодного к горячему соответственно.) Если сопоставить это положение с постулатом Клаузиуса (в его первой или второй редакции), то едва ли возникнут сомнения в том, что идея неразделимости, с одной стороны, и постулат Клаузиуса, с другой, выражают мысли, глубоко различные по своему существу.

В свете изложенных соображений рассмотрим сложную ситуацию, возникшую в процессе анализа рассуждений Клаузиуса, и попытаемся устранить наметившиеся противоречия. Отметим прежде всего, что постулат Клаузиуса по форме очень близок (практически тождествен) одному из запретов (... «теплота не может переходить от холодного тела к более нагретому без превращения работы в теплоту»). Если постулат Клаузиуса представить в виде: «...переход теплоты от холодного тела к горячему в форме единственного сохраняющегося эффекта невозможен», то тождественность (конечно, только внешняя) обоих положений становится очевидной. Аналогичным образом положение, которое ранее было нами рассмотрено в качестве антитезы постулату Клаузиуса, тождественно в том же смысле другому запрету («... теплота не может переходить от нагретого тела к холодному без превращения теплоты в работу»). Но вместе с тем, и это очень существенно, рассматриваемые запреты никоим образом не должны пониматься как выражение несовместимых условий, взаимно друг друга исключающих. Любое из четырех частных утверждений «невозможности» отнюдь не противоречит остальным. Наоборот, все эти частные положения

дополняют друг друга и только в совокупности образуют принцип, который с достаточной полнотой определяет свойства исследуемого процесса и дает правильное представление о его особенностях. Каждое положение в отдельности характеризует лишь одну сторону процесса и вследствие своей неполноты является односторонним. Но, конечно, этим вовсе не утверждается какая-либо односторонность в свойствах самого процесса.

Положение проясняется. Суть дела заключается в том, что предложенное Клаузиусом доказательство теоремы Карно в действительности не основано на его постулате. Этот постулат как принцип во всей полноте его идейного содержания вообще не может быть применен при исследовании равновесных процессов. Подлинной основой доказательства является соответствующий запрет. Первоначально принятая исходная предпосылка (постулат Клаузиуса) подменяется другой (запретом) совершенно незаметным образом (и едва ли можно хоть сколько-нибудь сомневаться в том, что сам автор доказательства был весьма далек от мысли о возможности подобного рода замещения основного положения). Чтобы правильно оценить ситуацию, надо обратить внимание на следующее обстоятельство. Доказательство по существу сводится к установлению того факта, что различие в значениях КПД прямого и обратного циклов Карно ( $\eta_1 \neq \eta_2$ ) имеет своим необходимым следствием переход теплоты от холодного тела к более нагретому, осуществляемый в виде единственного результирующего эффекта. Следовательно, достаточно, чтобы исходной предпосылкой утверждалась невозможность сочетания двух условий — ориентации переноса теплоты в сторону возрастающей температуры и изолированности эффекта. Немного ранее мы имели возможность убедиться, что при такой постановке вопроса оба положения — постулаты Клаузиуса и соответствующий запрет — в полной мере по форме взаимозаменяемы.

Теперь с очевидностью выясняется, что отмеченное ранее противоречие является кажущимся, и становится понятным его происхождение. Представлялось, что произведено замещение первоначальной предпосылки другой предпосылкой, противоположной ей по смыслу. Одна предпосылка исключает другую, и тем не менее оказалось возможным сохранить рассуждение в его первоначальной форме и получить тот же конечный вывод. На самом же деле исходная предпосылка заменяется другой, которая ей отнюдь не противоречит. Предпосылки не исключают



одна другую, а взаимно друг друга дополняют, и рассуждение строится так, что доказательством охватываются оба вывода — и «основной», и «дополнительный». Резюмируя, мы можем констатировать, что в проблеме обоснования теоремы Карно достигается полная логическая строгость, если в качестве основного принципа принять идею «неразделимости», лучше всего в форме двух объединенных в одно целое взаимно дополняющих друг друга запретов, при этом исходная предпосылка приобретает симметричную структуру, в наибольшей мере соответствующую характеру рассматриваемой проблемы, а доказательство сводится к простому рассуждению, развивающемуся в естественной логической последовательности.

**Соотношение между принципами существования и возрастания энтропии.** Практическое значение результата, правильного по существу и правильно применяемого, не зависит, конечно, от способов его получения. Однако острота обсуждаемого вопроса заключается в том, что Клаузиус выбором отправной точки своих рассуждений предопределил понимание содержания проблемы в целом и смысла конечных результатов. Как было отмечено ранее (§ 10.1), перед термодинамикой в период ее становления на основе принципа эквивалентности теплоты и работы стояли две разнородные по своему содержанию задачи. Первая заключалась в переработке той формы представления количества теплоты, которая была унаследована термодинамикой от калориметрии и не соответствовала ее духу и методу. Вторая сводилась к оценке (неизбежно качественно, ибо количественная в рамках термодинамики невозможна) влияния неравновесности реальных процессов. Конечно, содержание этих задач в момент их возникновения не могло быть осознано с достаточной отчетливостью. Однако уже Карно, введя в рассмотрение обратимые круговые процессы, расчленил обе задачи, установил границы термодинамики и в значительной мере определил пути ее развития. В системе Клаузиуса обе задачи сплетены в одно неразрывное целое и в таком виде образуют проблему второго начала термодинамики. Эта двойственность в сильнейшей степени затемняет действительный смысл исследуемых вопросов.

Тот факт, что при неравновесных процессах в термической изолированной системе происходит возрастание энтропии, должен рассматриваться как нечто совершенно новое по отношению к существованию энтропии (т. е. возможности представления элементарного количества теплоты в

виде  $TdS$ ). В возрастании энтропии отражаются такие свойства термических явлений, которые всецело обусловлены неравновесностью процесса. Поэтому принцип возрастания энтропии по самому его существу не может быть поставлен в связь с такими соотношениями, которые имеют смысл только в условиях равновесия. Таким образом, принцип существования энтропии представляет собой совершенно самостоятельное положение, которое ни в какой мере не связано с принципом возрастания энтропии: строго говоря, и это уже было сказано ранее (см. § 2.4), существование энтропии в равной мере совместимо с «принципом возрастания» и «принципом убывания». Утверждение, что энтропия есть термическая координата состояния (при температуре в качестве потенциала), ни в малейшей степени не зависит от тех особых свойств теплоты, которые проявляются в неравновесных условиях.

Между тем система Клаузиуса основана на постулате, который корнями уходит в область неравновесных явлений. Создается впечатление, что возрастание энтропии есть необходимая предпосылка самого ее существования — энтропия существует постольку, поскольку она возрастает. Возрастание получает смысл единственной реально возможной формы существования энтропии. Все это, конечно, не мешает правильному применению уравнения для  $dQ$ , но вызывает естественное чувство неудовлетворенности и побуждает к поискам других путей обоснования учения об энтропии. Мы еще вернемся к вопросу о возможности уточнения формы изложения принципа Клаузиуса (§ 10.5), а сейчас уделим некоторое внимание сопоставлению принципов Клаузиуса и Томсона.

**Сопоставление принципов Клаузиуса и Томсона.** Зададимся вопросом: что принципиально новое внесено принципами Клаузиуса и Томсона в круг идей Карно? Для постулата Клаузиуса этим новым, несомненно, является идея односторонней направленности процессов, которую надо признать совершенно чуждой системе взглядов Карно — и не потому, конечно, что он не давал себе отчета в существовании этой тенденции. С самого начала в очень определенной форме Карно ограничивает исследование условием равновесности всех рассматриваемых процессов. Настойчиво и последовательно он разъясняет, что все его рассуждения относятся только к таким процессам, которые допускают полное и точное обращение. Поэтому все, в чем так или иначе могло бы проявиться влияние тенденции к одностороннему развитию, остается вне пределов его теории.

Следовательно, с принципом Клаузиуса в эту теорию вносится нечто совершенно новое. Обогащает ли это новое идейное содержание систему теоретических представлений Карно?

Не подлежит сомнению, что результаты, полученные Клаузиусом, имели исключительно важное значение для построения термодинамики (и мы уже это отметили). Но вместе с тем мы убедились, что эти замечательные результаты не связаны и не могли быть связаны истинной причиной зависимостью с существованием тенденции к неизменной направленности в развитии процессов природы. Идея односторонности явилась скорее импульсом, побудившим Клаузиуса к исследованию проблемы под определенным углом зрения, чем логической основой для доказательства теоремы Карно. Если же эту идею исключить из постулата Клаузиуса и ограничить его содержание только тем, что действительно необходимо для обоснования теоремы Карно (т. е. формулировать принцип как утверждение невозможности осуществить переход теплоты от холодного тела к горячему без какого-либо другого сопутствующего эффекта), то ничего нового по отношению к теореме Карно он выражать не будет. Мысль о том, что переход теплоты от холодного тела к горячему может реализоваться только совместно с другим эффектом, является практически следствием основных теоретических представлений Карно; она высказана явным образом уже в самом начале исследования и притом в более развернутом виде; сопутствующий эффект определен как затрата движущей силы [4, с. 23]. Если бы такой принцип был предложен, то это означало бы, что в качестве исходной предпосылки постулируется одно из положений теории Карно (ранее получавшее обоснование в рамках калориметрических представлений о теплоте).

Обращаясь теперь к принципу Томсона, выражающему мысль о невозможности непрерывного получения работы за счет охлаждения единственного источника теплоты ниже температуры самого холодного элемента окружающей среды, отмечаем, что в исследовании Карно именно в такой постановке вопрос не рассматривался.

Но, как это непосредственно ясно, охлаждение теплового источника ниже температуры самого холодного тела окружающей среды исключает возможность передачи части теплоты, полученной промежуточной системой от горячего источника, другому, более холодному элементу окружения (т. е. возможность осуществления в качестве эф-

фекта, сопутствующего получению работы, переноса теплоты с верхнего температурного уровня на нижний). Глубокая внутренняя связь принципа Томсона с кругом идей Карно совершенно очевидна: «Недостаточно создать теплоту, чтобы вызвать появление движущей силы: нужно еще добыть холод» — эта очень выразительная при всей своей словесной простоте формула, которую сам Карно характеризует как особый принцип, в сущности определяет содержание принципа Томсона.

Следует отметить, что Томсон давал себе полный отчет в том, что его принцип содержит в себе идею, которую позднее Оствальд предложил назвать принципом исключенного вечного двигателя второго рода. Об этом свидетельствует следующее примечание, которым Томсон снабдил изложение своего принципа [4, с. 165]: «Если бы мы не признали эту аксиому действительной при всех температурах, нам пришлось бы допустить, что можно привести в действие автоматическую машину и получить путем охлаждения моря или земли механическую работу в любом количестве, вплоть до исчерпания всей теплоты суши и моря или, в конце концов, всего материального мира».

Разумеется, в неявном виде эта идея содержится уже в работе Карно (как прямое следствие основного принципа).

Об использовании понятия идеального газа. Вернемся еще раз к обсуждению аргументации Клаузиуса и рассмотрим теперь те его рассуждения, которые выходят за границы круга идей Карно и приводят к доказательству существования энтропии. Напомним, что после того как дается новое доказательство теоремы Карно о независимости КПД его цикла от свойств преобразующей системы в развитии идей Клаузиуса в некотором смысле происходит перелом — изменяется сам метод анализа. Пересмотр системы теоретических представлений Карно совершался на основе общих логических рассуждений; теперь работа приобретает характер аналитического исследования. Как уже говорилось, основываясь на теореме Карно, Клаузиус сводит всю проблему изучения свойств термических взаимодействий к вычислению соотношений, характерных в частном случае идеального газа: вначале определяется КПД цикла Карно и устанавливается уравнение  $Q'/T' + Q''/T'' = 0$ ; затем с использованием метода разбиения произвольного кругового процесса на элементарные циклы Карно уравнение обобщается и достигается конечный результат:  $\oint (dQ/T) = 0$ . Таким образом, тот факт, что иссле-

дуемый процесс совершается веществом, которое находится в идеально-газовом состоянии, имеет для всей системы обоснования существования энтропии по Клаузиусу решающее значение. Этот пункт теории Клаузиуса требует внимательного обсуждения.

Вопрос об осложнениях, возникающих в связи с определением понятия идеально-газового состояния (идеально-го газа), уже был предметом подробного рассмотрения (см. § 5.5). Вспомним суть дела. Идеальный газ определяется как вещество, свойства которого удовлетворяют двум уравнениям, из которых одним утверждается, что комплекс параметров  $R = pv/\theta$  ( $\theta$  — идеально-газовая температура) зависит только от рода газа и для данного газа сохраняет неизменное значение при любых изменениях параметров порознь или совместно, а другим устанавливается, что внутренняя энергия при фиксированной температуре газа не может быть изменена никакими вариациями объема ( $v$ ) и давления ( $p$ ). Эти уравнения были получены как результат экстраполяции экспериментальных данных, относящихся к двум различным, не зависящим друг от друга опытам (или, лучше сказать, как выражение тенденций, которые обнаруживаются при анализе этих данных). Однако ниоткуда не следует, что одновременная предельная экстраполяция данных обоих опытов допустима, что эти данные не свидетельствуют лишь о незначительной интенсивности некоторых существующих эффектов, а вовсе не о полном их отсутствии и что приравнивание нулю сразу двух соответствующих производных не приведет к противоречию с какими-то общими законами, определяющими свойства реальных веществ.

Анализ этого отнюдь не тривиального вопроса привел нас к заключению, что оба уравнения совместимы, но только при условии, что идеально-газовая температура является абсолютной температурой (это не формальное дополнение, а требование, имеющее вполне конкретное содержание: комплекс  $p v / R$  должен обладать всеми свойствами, которые присущи абсолютной температуре по определению). Если принять во внимание, что эти результаты получены на основе применения современных средств термодинамического исследования (и в первую очередь использования уравнения сохранения энергии в термодинамической форме, в состав которого входят дифференциал энтропии и абсолютная температура), то недопустимость включения их в объем знаний, предпосылаемых рассуждениям Клаузиуса, станет совершенно очевидной. Таким об-

разом, при обсуждении доказательств и выводов Клаузиуса вопрос о принципиальной реализуемости идеально-газового состояния следует считать открытым.

«Независимость от свойств», утверждаемую теоремой Карно, конечно, нельзя понимать в том смысле, что теорема сохраняет силу при любых произвольно придуманных свойствах, которые приписываются веществам, участвующим в процессе. Действительный смысл теоремы заключается в том, что все реально существующие вещества обладают известной общностью свойств, или, иначе говоря, свойства всех физически возможных веществ не должны противоречить некоторым особым, обязательным для всех веществ требованиям. Непосредственно вовсе не ясно, удовлетворяет ли вещество, определенное как идеальный газ, этим требованиям. Строгая постановка задачи должна сводиться именно к проверке совместимости обоих признаков (и именно в таком аспекте был нами ранее рассмотрен весь круг относящихся сюда вопросов). Во всяком случае, едва ли можно удовлетвориться при анализе столь принципиального положения, как существование энтропии, доказательством, построенным на результатах исследования гипотетического вещества.

#### 10.4. АКСИОМАТИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ПРОБЛЕМЕ ЭНТРОПИИ

**Состояние вопроса.** Процесс формирования основ термодинамики, ее первоначального становления как особой системы научных знаний находит полное отражение в работах Карно, Клаузиуса и Томсона. Многим другим выдающимся ученым, и среди них в первую очередь Гиббсу, обязана термодинамика своим последующим стремительным движением вперед — расширением круга физических явлений, охватываемых ею, углублением и обобщением исходных представлений и идей, разработкой метода и аппарата исследования. Развитие термодинамики ознаменовалось итогами поистине грандиозными. И в этой связи привлекает внимание следующий факт.

При последовательном изложении термодинамики как научной дисциплины в современной литературе, особенно учебной, преимущественно принимается система обоснования и построения, разработанная Клаузиусом и изложенная в его знаменитой «Механической теории теплоты», о которой упоминалось ранее. Следовательно, в рассматриваемой области знания, интенсивно развивавшейся в те-

ние длительного периода времени после того, как были установлены ее основы, в настоящее время имеет место такая ситуация. В отношении фактического материала, получаемого теоретически и подтверждаемого опытом, эта область обогатилась в величайшей степени. Одновременно в ней были созданы новые, весьма сильные методы теоретического анализа и очень эффективный математический аппарат. Но несмотря на столь значительный прогресс первоначально заложенный фундамент, на котором строилось это новое громадное здание, не подвергся перделке не только по своему принципиальному содержанию, но в сущности и по форме. Это обстоятельство естественно понять как свидетельство общего признания высоких достоинств разработанной Клаузиусом системы обоснования и построения термодинамики, ее безупречности во всех отношениях. В известном смысле так оно и было в действительности. Но в целом вокруг идей Клаузиуса — именно вокруг той части, которая относится к учению об энтропии — возникла достаточно сложная обстановка. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Все, что непосредственно относится к построению термодинамики и ее практическому применению, после некоторого периода времени, потребовавшегося для проведения многочисленных дискуссий (которые сам Клаузиус в названной нами ранее книге охарактеризовал следующим образом: «Эти возражения не только не опровергли нового закона, но, наоборот, лишний раз подтвердили его правильность»), было полностью принято. Выдающиеся ученые того времени очень высоко оценили результаты, полученные Клаузиусом. Заметим в этой связи, что Гиббс избрал в качестве эпиграфа к своему наиболее значительному (уже упоминавшемуся ранее) термодинамическому исследованию «О равновесии гетерогенных веществ» знаменитое изречение Клаузиуса: «Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму», представляющее собой предельно сжатое определение (данное им в 1865 г.) существа двух основных законов термодинамики в его понимании. Книга Клаузиуса «Механическая теория теплоты» завоевала прочно закрепившуюся за ней репутацию образца последовательного и строгого изложения основ термодинамики.

Однако вопрос об отношении к идеям Клаузиуса требовал решения и в другом аспекте, который придавал всей проблеме большую сложность и остроту. Суть дела заключается в том, что в системе этих идей понятие энтропии,

или, точнее говоря, само существование энтропии, оказывается, как уже отмечалось, неразрывно связанным с ее возрастанием, что принцип возрастания энтропии утверждается как нечто совершенно непреложное, как абсолютный закон, предопределяющий поведение всего сущего на все времена во всем пространстве Вселенной («Энтропия мира стремится к максимуму»). Термодинамический принцип получает смысл важнейшего космологического закона, следствия которого были рассмотрены Клаузиусом, изложившим конечные результаты своего анализа в форме концепции «тепловой смерти мира». Эта концепция, явно перешагнувшая через грань, отделяющую науку от теологии, не могла быть принята современными ей физиками, для подавляющего большинства которых характерно материалистическое умонстроение. Она была встречена весьма критически; но следует отметить, что критика была направлена против космологических обобщений, в то время как сам метод обоснования понятия энтропии не был ею затронут.

Таким образом, принципиальная позиция оппонентов Клаузиуса определялась стремлением опровергнуть идею «тепловой смерти» без какого-либо нарушения системы его термодинамических взглядов. Известная внутренняя противоречивость этой позиции видна непосредственно. Мысль об односторонней направленности всех процессов природы, пронизывающая термодинамику Клаузиуса и выраженная в форме принципа возрастания энтропии, логически необходимо приводит к заключению о неизбежности тепловой смерти мира. Единственным возможным опровержением этого вывода является соображение о недопустимости распространения рассуждений Клаузиуса на случай бесконечно большой бесконечно долго существующей системы. Требовалось найти достаточно убедительное, строго аргументированное доказательство справедливости такого рода ограничения.

Принципиально новые в этом смысле возможности открывались статистической концепцией энтропии, которой наука обязана Л. Больцману — одному из величайших физиков второй половины прошлого и начала нашего столетия. Не вникая в подробности, отметим только, что переход от строго определенных детерминированных зависимостей к более сложным соотношениям вероятностной природы имеет своим следствием включение в круг исследования флуктуационных эффектов. При термодинамических исследованиях эти эффекты обычно не принимаются во внимание, ибо рассматриваются как слабые воздействия, влияние которых не может отразиться на поведении системы (за исключением

особых условий, например системы в состоянии неустойчивого равновесия). Однако в предположении пространственной неограниченности системы и бесконечной длительности ожидания в принципе возможны (и даже неизбежны) сколь угодно значительные флуктуации. На основе этих соображений Больцман построил модель Вселенной в виде бесконечно долго существующей пространственно неограниченной равновесной системы, в которой возникают и вырождаются гигантские флуктуации, локализованные в отдельных ее областях. Одной из таких флуктуаций является мир, в котором мы существуем.

Этой первой попытке рационального решения проблемы тепловой смерти, вошедшей в науку под названием *флуктуационной гипотезы Больцмана*, справедливо отводится исключительное место в истории физики и философии. Однако в свете современных знаний флуктуационная гипотеза представляется мало убедительной — во всяком случае, громадный экспериментальный материал, которым располагает астрофизика, ее отнюдь не подтверждает. Поиски новых решений непрерывно продолжаются. Все же эта задача по существу своему далеко выходит за пределы термодинамики. Поэтому ограничимся сказанным и вернемся к основной обсуждаемой нами теме, которую принято называть проблемой обоснования второго начала термодинамики.

**Новые идеи.** Нам предстоит рассмотреть новое направление в решении проблемы — направление, глубоко отличающееся от классического и по существу, и по форме построения.

Первое указание в литературе на возможность и целесообразность развития такого направления связано с именем Г. Гельмгольца. Прекрасный знаток проблемы, несомненно разбиравшийся во всех тонкостях истории вопроса, Планк в своей более поздней статье [9], посвященной вопросу обоснования второго начала термодинамики, отмечает, что именно Гельмгольц высказал определенные критические соображения относительно существующей системы построения второго начала, опирающейся на рассмотрение круговых процессов, которое приводит к понятиям энтропии и абсолютной температуры вначале для идеальных газов с последующим распространением на вещества с любыми свойствами. Гельмгольц обратил внимание на тот факт, что по существу для определения энтропии и абсолютной температуры вовсе нет необходимости рассматривать круговые процессы и привлекать гипотезу существования идеального газа, ибо в действительности абсолютная температура любого тела есть не что иное, как тот интегрирующий делитель для элементарного количества теплоты, который зависит от одной только температуры тела (отсчитанной по произвольно выбранной шкале). Таким

образом, констатируется, что метод решения задачи не соответствует ее содержанию. Но тем самым, очевидно, ставится глубокий и сложный вопрос об истинном содержании рассматриваемой задачи (проблемы второго начала термодинамики) и о методе, адекватном этому содержанию.

Интересно в связи с этим отметить, что Гельмгольц дал очень высокую оценку метода круговых процессов, подчеркнув, что он был необходим «...на первой ступени развития термодинамики как единственный метод решения термодинамических задач и рассмотрения проблем». Следовательно, дело совсем не в критическом отношении Гельмгольца к методу круговых процессов как таковому, а именно в несоответствии этого метода существу рассматриваемой задачи. С развитием термодинамики возникали новые проблемы или, как в данном случае, ранее возникшие проблемы подвергались переосмыслению, в них вкладывалось другое содержание, возрастали требования к логической и математической строгости анализа — прежние методы становились недостаточными. Понимание обсуждаемого вопроса формулируется очень отчетливо: в термодинамику вводятся две новые физические величины — энтропия и абсолютная температура; этот шаг подлежит обоснованию. Столь же отчетливо определяется общий подход к решению поставленного вопроса, который сводится к задаче об интегрирующем делителе для элементарного количества теплоты.

Легко понять, что этими рассуждениями намечается концепция проблемы, существенно отличная от той, которая соответствует основному направлению развития идей Клаузиуса. В системе его идей, как мы видели, уравнение  $dQ = TdS$  «...дает еще одно выражение второго начала механической теории теплоты, очень удобное во многих исследованиях» и только. Сказано очень точно: для Клаузиуса возможность представить элементарное количество теплоты в виде произведения  $TdS$  — это один из результатов, полученных в ходе построения учения об энтропии, результат очень полезный, но отнюдь не характеризующий сущность самого учения. Основное, главное, то, что определяет подлинную сущность созданного им учения об энтропии, выражает принцип возрастания энтропии, принцип, который возводится в ранг универсального закона природы, стоящего рядом с законом сохранения энергии (вспомним: «Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму»). Этому кругу идей противопоставляется понимание уравнения  $dQ = TdS$  как фундаментального соот-



ношения, в котором выражена суть проблемы. Обоснование уравнения — выбор физического принципа в качестве базиса для построения рационального доказательства правильности математической структуры уравнения, выяснение условий его применимости, установление метода определения значений входящих в его состав величин по данным непосредственного измерения — и есть решение проблемы. Центром всего построения становится принцип существования энтропии.

Рассматриваемая концепция проблемы энтропии, возникновение которой является явным свидетельством неудовлетворенности существующей системой обоснования второго начала, получила отражение в принципиально новом построении учения об энтропии, зародившемся в конце XIX века и окончательно сформировавшемся к началу 30-х годов нашего столетия. Изучение этого нового направления в построении термодинамики является нашей ближайшей задачей.

**Аксиоматизация учения об энтропии.** Обратимся теперь к рассмотрению работ, которые образовали новое направление в учении об энтропии. Все эти работы преследуют одну общую цель — придать изложению цельность и логическую строгость, соответствующие принципиальному значению исследуемой проблемы. Их объединяет также следующая важная особенность: для всех этих работ характерно стремление к аксиоматическому построению создаваемой теории.

Процесс аксиоматизации математических наук, быстро развивавшийся в последней четверти XIX столетия, постепенно распространялся и на область физических знаний. На втором международном конгрессе математиков (Париж, 1900 г.) Д. Гильберт, один из величайших математиков своего времени, в знаменитом докладе, посвященном прогнозированию и анализу математической проблематики XX века («двадцать три задачи Гильберта»), в качестве одной из первых («шестая задача Гильберта») сформулировал следующую задачу: «Аксиоматизировать те физические науки, в которых важную роль играет математика». Несомненно, что термодинамика принадлежит к числу таких наук. А ясно понятая необходимость коренного пересмотра всего круга вопросов, связанных с обоснованием одного из ее фундаментальных законов, и создания соответствующей последовательной теории, отличающейся строгостью логического строя мысли и рациональностью математического аппарата, являлась сильным аргументом в пользу аксиоматического подхода к решению этой задачи.

Знаменательно, что ученые, которые являются основоположниками аксиоматического направления в учении об энтропии для авторами

работ, в наибольшей степени содействовавших развитию и популяризации этого направления, имели в той ли иной форме общение с возглавлявшейся Гильбертом геттингенской математической школой и известное время пребывали в атмосфере, насыщенной идеей аксиоматизации точных знаний. Исключением в этом смысле является Н. Н. Шиллер — первый физик, посвятивший несколько своих работ аксиоматике учения об энтропии [10—12]. Н. Н. Шиллер никогда не имел непосредственной связи с геттингенской школой. Но в 70-х годах он работал у Гельмгольца в Берлине и, конечно, получил ясное представление о взглядах своего учителя на проблему обоснования учения об энтропии. Основные работы Н. Н. Шиллера, относящиеся к интересующей нас проблеме, были опубликованы за рубежом, отделяющем предыдущее столетие от нашего.

Исследования Н. Н. Шиллера привели его к некоторым выводам, по своему содержанию близким или даже тождественным физическим идеям, которые позже были положены в основу аксиоматического построения второго начала термодинамики. Так, например, им было доказано существование интегрирующего делителя в общем случае системы с любыми свойствами. Заслуживает особого упоминания, что при этом предметом анализа являлись равновесные взаимодействия. К сожалению, работы Н. Н. Шиллера остались незамеченными, и только в 1928 г. Т. А. Афанасьева-Эренфест в своей статье, которая будет рассмотрена нами немного позднее, привлекла к ним внимание ученых.

В 1909 г. была опубликована работа, посвященная аксиоматике термодинамики [13]. Автор работы Константин Каратеодори — крупный немецкий математик — длительное время работал в Геттингене в тесном личном общении с Гильбертом, которое он поддерживал и после отъезда из Геттингена. В работе проблемы аксиоматизации ставятся по отношению к термодинамике в целом. Но основное внимание привлекла к себе та часть работы, которая касается аксиоматики второго начала. Именно эта часть явилась предметом весьма серьезных дискуссий, получила широкую известность в кругу термодинамиков и вошла в литературу. Это вполне естественно — она (названная часть работы) представляет собой по сути дела не аксиоматику уже сложившегося круга знаний, а новую аксиоматически построенную систему изложения, которой по-новому определяется само существо рассматриваемой проблемы. Для нас тоже наибольший интерес представляет аксиоматика второго начала, и на этом вопросе будет сосредоточено наше внимание.

Работа Каратеодори отличается формально-логической строгостью и безупречностью в математическом отношении. Эти качества работы никогда не подвергались сомнению,

даже при самой ожесточенной ее критике. Вместе с тем в стремлении к наибольшей возможной общности Каратеодори придал своей системе настолько абстрактную сложную форму, что она оказалась фактически недоступной для большинства физиков того времени.

Задачу популяризации идей Каратеодори, переработки его системы обоснования учения об энтропии к виду физической теории, конкретное содержание которой отчетливо выражено, взяли на себя два физика, которые с полным основанием могут считаться представителями геттингенской математической школы, — М. Борн и Л. Ланде. Борн, один из крупнейших физиков-теоретиков нашего столетия, свои молодые годы посвятил глубокому изучению математики. Длительное время работал в Геттингенском университете, вначале в качестве личного ассистента Гильберта, а позднее (с 1921 г.) в должности профессора. В 1921 г. была опубликована большая статья Борна [14], посвященная раскрытию смысла тех физических реальностей, которые стоят за математическими абстракциями Каратеодори. Ланде, так же как ранее Борн, работал в Геттингенском университете на положении личного ассистента Гильберта; в его обязанности в качестве «ассистента по физике» входило изучение современной физической литературы по вопросам, интересовавшим Гильберта (в связи с его работой над аксиоматикой физики), с последующим их совместным обсуждением. В 1926 г. вышла в свет статья Ланде [15], содержащая простое и ясное изложение системы аксиоматики второго начала термодинамики, разработанной Каратеодори. Работы Борна и Ланде существенно содействовали распространению новых идей в области учения об энтропии. Именно эти работы, а не оригинальная статья Каратеодори, служили для широкого круга физиков источником первоначальных знаний об аксиоматике второго начала термодинамики.

**Аксиоматика второго начала в исследованиях Афанасьевой-Эренфест.** Дальнейшее углубление и развитие аксиоматического направления в учении об энтропии по справедливости должно быть связано с именем Т. А. Афанасьевой-Эренфест.

У нас, пожалуй, большей известностью пользуются интереснейшие работы Афанасьевой-Эренфест в области анализа размерностей и теории подобия. Мне, однако, представляется, что в кругу ее разнообразных научных интересов особое место занимает проблема аксиоматизации второго начала термодинамики. (Возможно, что это в определенной мере обусловлено влиянием идей, воздействие которых она, несомненно, испытала, находясь в Геттингенском университете, куда была направлена в 1902 г. вскоре после окончания математического отделения физико-математического факультета Бестужевских курсов.)

В 20-х годах Афанасьева-Эренфест интенсивно занималась разработкой этой проблемы и в 1928 г. опубликовала статью, посвященную детальному обсуждению всей совокупности охватываемых ею вопросов [16].

В статье дается тонкий анализ причинно-следственного соответствия между различными положениями, объединенными в том целом, что принято называть вторым началом термодинамики. При этом проводится отчетливо выраженная граница, которой выделяется основная часть проблемы, целиком относящаяся к равновесной термодинамике. Вопрос о роли эффектов, обусловленных нестатичностью реальных процессов, рассматривается отдельно как независимое дополнение. В заключение Афанасьева-Эренфест в различных аспектах обсуждает вопрос о характере соответствия между следствиями второго начала термодинамики и кинетической теории. Изложение отличается высоким уровнем строгости и полноты аксиоматики. Нам еще придется обращаться к этой замечательной статье. Здесь мы ограничимся тем, что изложим некоторые полученные в ней выводы, имеющие особенно важное значение для последующего изложения.

1. Основное содержание второго начала («...то, чем действительно пользуются во всех применениях термодинамики») выражается положением, устанавливающим, что элементарное количество теплоты  $dQ$ , которым система обменивается с окружающей средой при любом квазистатическом процессе, может быть представлено в виде  $T dS$ , где  $T \equiv f(\tau)$  — универсальная функция температуры, называемая абсолютной температурой, и  $S$  — функция параметров состояния системы, получившая наименование энтропии. Очевидно, это положение имеет смысл принципа существования энтропии. Физическим основанием доказательства существования энтропии является следующая аксиома. Если при равновесном изменении состояния системы между ней и окружающей средой произошел обмен некоторым количеством теплоты, то никаким адиабатическим квазистатическим процессом вернуть ее в начальное состояние невозможно. Такого рода невозможность перевести систему из одного заданного состояния в другое посредством адиабатического процесса характеризуется как *адиабатическая недостижимость*. Здесь постулируется квазистатическая адиабатическая недостижимость.

2. Планк и за ним многие другие «...самое основание второго начала видят в необратимости реальных процессов». К этой точке зрения вполне определенно присоеди-

няется и Каратеодори. Согласиться поэтому с принципиальным обоснованием («идеологией») того вывода существования энтропии, который дает Каратеодори, невозможно, но надо отметить, что «...математическая структура этого вывода позволяет схватить сущность дела в самом чистом виде и освободить ее от тех логических наслоений, которые сохранились во всех курсах термодинамики, начиная с Клаузиуса».

3. Принципиальное отличие неравновесных (нестатических) процессов от процессов равновесных (квазистатических) заключается в том, что в неравновесных условиях, которые характеризуются неоднородностью поля температуры, возможен переход системы к состоянию с другой энтропией без обмена теплотой с окружающей средой. Вместе с тем нестатичностью реальных процессов обусловлена их необратимость и как следствие этого — их односторонность. Таким образом, в изолированной системе должно происходить одностороннее изменение энтропии.

4. Одностороннее изменение энтропии в равной мере мыслимо как неуклонное ее возрастание и как неуклонное ее убывание — физические предпосылки (адиабатическая недостижимость и необратимость реальных процессов), на которых основаны теоретические выводы, не выражают никаких требований относительно направления развития процессов. Для согласования полученных выводов с данными опыта необходимо ввести соответствующее дополнительное и не зависящее от всего предшествующего физическое положение, область действительности которого будет определяться границами применимости этих данных. Таким положением является принцип возрастания энтропии.

**Доказательство существования энтропии по Каратеодори.** Рассмотрим теперь предложенное Каратеодори доказательство существования энтропии. Сосредоточим внимание на его логической и математической структуре, не вникая в подробности математической техники. Задача ставится следующим образом. Элементарное количество теплоты выражается в виде

$$dQ = Z_1 dz_1 + Z_2 dz_2 + \dots + Z_n dz_n, \quad (10.5)$$

где  $z_1, z_2, \dots, z_n$  — параметры состояния системы;  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  — функции этих параметров. Возможность такого представления величины  $dQ$  предполагает известный объем предварительных знаний. Будем считать все необходимые знания заранее установленными. Таким образом, выражение (10.5) понимается как уравнение, которое служит

для определения величины  $dQ$  через параметры системы в условиях квазистатического процесса.

Если теперь поставить вопрос об условиях, при которых возможно представление  $dQ$  в форме  $dQ = T dS$ , то проблема существования энтропии получает простое, легко определяемое содержание. Величины  $T$  и  $S$  в этом уравнении суть функции переменных  $z_1, z_2, \dots, z_n$  (в частности,  $T$  может просто совпадать с одним из параметров; в отношении функции  $S$  такая возможность исключена, ибо задача именно в том и заключается, чтобы доказать ее существование). Следовательно, при совместном существовании уравнений  $dQ = T dS$  и (10.5) должно быть

$$\sum_{k=1}^n \frac{Z_k(z_1, z_2, \dots, z_n)}{T(z_1, z_2, \dots, z_n)} dz_k = dS(z_1, z_2, \dots, z_n). \quad (10.6)$$

Но это означает, что по отношению к сумме  $\sum_{k=1}^n Z_k dz_k$  величина  $T$  играет роль интегрирующего делителя. Между тем самый факт существования интегрирующего делителя для рассматриваемой суммы отнюдь не является тривиальным (как это было бы в случае двучленной суммы). Как известно, при  $n \geq 3$  существование интегрирующего делителя обусловлено особой аналитической структурой функций  $Z_k$  — именно любые три из них должны удовлетворять условию

$$Z_\alpha \left( \frac{\partial Z_\beta}{\partial z_\gamma} - \frac{\partial Z_\gamma}{\partial z_\beta} \right) + Z_\beta \left( \frac{\partial Z_\gamma}{\partial z_\alpha} - \frac{\partial Z_\alpha}{\partial z_\gamma} \right) + Z_\gamma \left( \frac{\partial Z_\alpha}{\partial z_\beta} - \frac{\partial Z_\beta}{\partial z_\alpha} \right) = 0. \quad (10.7)$$

Очевидно, такого рода аналитические особенности выражения для  $dQ$  обусловлены особыми свойствами процесса квазистатического теплообмена. Задача заключается в установлении такого физического принципа, из которого эти особые свойства получались бы как необходимые следствия. В этом смысле мы можем сказать, что доказательство существования энтропии сводится к выяснению физического происхождения того факта, что для величины  $dQ$  существует интегрирующий делитель. Следовательно, задача заключается прежде всего в нахождении такого физического принципа, который является достаточным основанием для доказательства существования интегрирующего делителя. Ход мысли здесь таков.

Положив в (10.5)  $dQ=0$ , мы приходим к уравнению Пфаффа

$$Z_1 dz_1 + Z_2 dz_2 + \dots + Z_n dz_n = 0. \quad (10.8)$$

Как известно из общей теории уравнений Пфаффа, свойства коэффициентов  $Z_k$  существенно влияют на характер решения, вследствие чего приходится различать два случая. Если интегрирующий делитель существует, уравнение называется *голономным*, в противном случае — *неголономным*. Условие голономности выражено в (10.7). По отношению к голономному уравнению имеют силу следующие соображения. Пусть интегрирующим делителем является функция  $\lambda(z_1, z_2, \dots, z_n)$ . В таком случае должно быть

$$\sum_{k=1}^n Z_k dz_k = \lambda d\Phi, \quad (10.9)$$

где  $\Phi$  — функция параметров  $z_1, z_2, \dots, z_n$ . Очевидно,

$$Z_k = \lambda \partial \Phi / \partial z_k, \quad k=1, 2, \dots, n. \quad (10.10)$$

Уравнение (10.8) перепишем в виде

$$\lambda d\Phi = 0,$$

откуда

$$\Phi(z_1, z_2, \dots, z_n) = \text{const.} \quad (10.11)$$

Значение константы в правой части этого уравнения определяется начальными значениями параметров  $z_1, z_2, \dots, z_n$ . Таким образом, различным начальным совокупностям  $(z_1', z_2', \dots, z_n')$ ,  $(z_1'', z_2'', \dots, z_n'')$ , отвечают различные значения константы  $C', C''$ , которые находятся непосредственно из условия

$$\Phi(z_1', z_2', \dots, z_n') = C' \text{ и т. д.}$$

Таким образом, если изменение параметров подчинено уравнению (10.8), то от заданных их начальных значений, например  $z_1', z_2', \dots, z_n'$ , можно перейти только к таким значениям, при которых  $\Phi(z_1, z_2, \dots, z_n) = C'$ . Любая совокупность значений, для которых  $\Phi(z_1, z_2, \dots, z_n) = C'' \neq C'$ , недостижима без нарушения (10.8).

Если построить пространство  $S_n$  ( $n$  измерений) с независимыми переменными  $z_k$  в качестве декартовых координат, то полученные результаты можно будет представить в простой форме, соответствующей физическому смыслу решения. Каждому уравнению (10.11) в пространстве  $S_n$

отвечает некоторая однопараметрическая гиперповерхность; параметром служит постоянная  $C$ . Различные поверхности, очевидно, не могут иметь общих точек. Если изменение состояния системы подчинено уравнению (10.8) или, что то же самое, уравнению  $dQ=0$  (адиабатический процесс), то линия процесса нигде не может выйти за пределы той гиперповерхности, к которой принадлежит начальная фигуративная точка. Поэтому фигуративная точка в своих виртуальных перемещениях не может совместиться ни с одной из точек, лежащих вне данной поверхности. Таким образом, мы можем коротко изложить полученные результаты в форме следующего предложения: вблизи любой данной точки пространства  $S_n$  существуют точки, недостижимые из нее при адиабатическом процессе. Однако мы должны со всей необходимой определенностью установить, что все предыдущее справедливо лишь при том условии, если уравнение голономно. По отношению к неголономному уравнению все эти выводы теряют силу, и в этом случае из любой данной точки можно перейти в любую другую без нарушения уравнения (10.8).

Таким образом, наше предложение носит условный характер — если уравнение голономно, то имеет место *адиабатическая недостижимость*. Мы, однако, не располагаем никакими данными для суждения об аналитических свойствах функций  $Z_k$  и, следовательно, не можем непосредственно извлечь из этих очень интересных математических выводов какое-либо рациональное физическое зерно. Очевидно, дальнейшее продвижение возможно только на основе некоторой существенно новой физической идеи. Именно здесь лежит центр тяжести физического обоснования всего построения, разработанного Каратеодори.

Прежде всего Каратеодори доказывает справедливость обратной теоремы теории пфаффовых уравнений: если в окрестности данной точки  $n$ -мерного пространства существуют точки, не достижимые без нарушения уравнения (10.8), то уравнение голономно. Этот чисто математический результат, которым вносится важное дополнение в теорию уравнений Пфаффа, имеет, как мы увидим, глубокий физический смысл. Далее, как универсальное свойство всех физически возможных систем постулируется «адиабатическая недостижимость». Но после того как доказана справедливость обратной теоремы, это эквивалентно утверждению, что уравнение (10.8) безусловно голономно. Существование интегрирующего делителя для  $dQ$  доказано.

Таким образом, в системе Каратеодори новой физической идеей — тем новым «началом», на котором построено доказательство принципа существования энтропии, — является постулат адиабатической недостижимости («аксиома 2» Каратеодори): «В любой окрестности произвольно заданного начального состояния имеются состояния, которые нельзя как угодно точно аппроксимировать адиабатическими изменениями состояния». Непосредственно в самом постулате не содержится указаний на признаки, по которым можно отличить достижимые смежные состояния от недостижимых (это обстоятельство как существенный недостаток отмечает Планк в своей ранее названной статье; впрочем, как мы сейчас увидим, замечание Планка теряет свою остроту, если рассматривать систему Каратеодори не в первоначальной форме, а в том ее окончательном виде, который она получила после работ Афанасьевой-Эренфест). Однако обсуждение, которое мы предложили привлечению постулата, не оставляет никаких сомнений в том, какие именно состояния недостижимы. Искрывающую ясность в рассматриваемый вопрос вносит та форма постулата адиабатической недостижимости, которая придана ему в изложении Афанасьевой-Эренфест («аксиома 1»): «Если на бесконечно малом пути, соединяющем два бесконечно близких состояния термически однородной системы,  $dQ \neq 0$ , то между этими состояниями невозможен никакой обходный чисто адиабатический квазистатический путь». Указание на *термическую однородность* системы имеет целью подчеркнуть то весьма важное (и всегда молчаливо принимаемое) свойство системы, что в течение всего процесса все ее части имеют одну и ту же температуру — системы термически неоднородные, как это легко показать, не голономны (система называется голономной или неголономной в зависимости от того, голономно или не голономно уравнение  $dQ=0$ ). Итак, конечный смысл постулата заключается в том, что если имел место элементарный акт теплообмена, то восстановление первоначального состояния без повторного нарушения тепловой изоляции невозможно.

Особого внимания заслуживает следующее обстоятельство. Из самого факта голономности системы Каратеодори выводит, что интегрирующим делителем выражения для элементарного количества теплоты является абсолютная температура. Точнее, существует интегрирующий делитель в форме универсальной функции эмпирической температуры, измеренной по любой эмпирической шкале; эта уни-

версальная функция и принимается в качестве абсолютной температуры. Заметим, что в своем разборе работы Каратеодори Афанасьева-Эренфест, подчеркнув эту особенность математического построения его системы обоснования второго начала, сопровождает изложение сноской следующего содержания: «Еще ранее Каратеодори профессор Н. Н. Шиллер показал то же самое. Обоснование голономности Шиллер делает без ссылки на необратимые процессы и, следовательно, ближе, чем Каратеодори, подходит к сущности второго начала», и далее дается библиографическая справка о работах Н. Н. Шиллера. Это, насколько мне известно, первое упоминание об исследованиях Н. Н. Шиллера.

Мы не будем воспроизводить здесь оригинальный вывод Каратеодори и ограничимся тем, что на возможно более простом примере попытаемся разъяснить суть вопроса.

С этой целью рассмотрим термически однородную систему, состоящую из двух произвольно выбранных простых подсистем. В качестве независимых переменных примем температуру, отсчитываемую по любой эмпирической шкале, и объемы подсистем. Условимся величины, относящиеся к подсистемам, отмечать индексами 1 и 2; величины без индекса относятся к системе в целом. Очевидно, по условию  $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ . Таким образом, состояние каждой подсистемы определяется совокупностью значений параметров  $\tau$ ,  $V_1$  и  $\tau$ ,  $V_2$  соответственно. При рассмотрении системы в целом состояние определяется совокупностью значений параметров  $\tau$ ,  $V_1$ ,  $V_2$ . Это означает, что голономность уравнения  $dQ=0$  для системы как единого целого отнюдь не является тривиальным математическим фактом (как это имеет место по отношению к отдельным подсистемам, состояние которых определяется двумя переменными), в этом случае основанием для утверждения существования интегрирующего делителя выражения для  $dQ$  служит ранее доказанная теорема о голономности в случае любой термически однородной физической системы. Итак, полагаем  $dQ = \lambda d\varphi$ , где  $\lambda$  и  $\varphi$  — некоторые функции состояния системы. Для подсистем имеем  $dQ_1 = \lambda_1 d\varphi_1$  и  $dQ_2 = \lambda_2 d\varphi_2$ . Но  $dQ = dQ_1 + dQ_2$ . Следовательно,

$$\lambda d\varphi = \lambda_1 d\varphi_1 + \lambda_2 d\varphi_2. \quad (10.12)$$

Перейдем теперь к новым независимым переменным  $\tau$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . В таком случае интегрирующие делители будут определены как  $\lambda(\tau, \varphi_1, \varphi_2)$ ,  $\lambda_1(\tau, \varphi_1)$  и  $\lambda_2(\tau, \varphi_2)$ , а  $\varphi$  надо будет рассматривать как функцию переменных  $\tau$ ,  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ . Частные производные от  $\varphi$  по аргументам на основании (10.12) определяются в виде

$$(\partial\varphi/\partial\tau)_{\varphi_1, \varphi_2} = \lambda_1/\lambda; (\partial\varphi/\partial\varphi_1)_{\tau, \varphi_2} = \lambda_1/\lambda; (\partial\varphi/\partial\varphi_2)_{\tau, \varphi_1} = 0.$$



Последнее из этих уравнений означает, что функция  $\Phi$  от  $\tau$  не зависит. Но в таком случае от  $\tau$  не могут зависеть и ее производные по  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  и, следовательно, в соответствии с двумя первыми уравнениями, должно быть

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda} \right) = 0 \text{ и } \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{\lambda_2}{\lambda} \right) = 0,$$

откуда после несложных преобразований получаем

$$\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial \tau} = \frac{1}{\lambda_2} \frac{\partial \lambda_2}{\partial \tau} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \tau}.$$

Рассматривая полученные уравнения, отмечаем, что  $\lambda_1$  не зависит от  $\Phi_2$ , а  $\lambda_2$  — от  $\Phi_1$ , и поэтому уравнение возможно только при том условии, если обе его части не зависят ни от  $\Phi_1$ , ни от  $\Phi_2$  и, значит, являются функциями одной только переменной  $\tau$ . Таким образом, уравнение приводится к виду

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\ln \lambda_1) = \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln \lambda_2) = \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln \lambda) = g(\tau). \quad (10.13)$$

Здесь  $g(\tau)$  — некоторая функция, очевидно, универсальная, т. е. она принимает тождественные значения для обеих произвольно выбранных подсистем и для образованной из них системы. Мы видим, таким образом, что необходимым математическим следствием голономности уравнения  $dQ=0$  является существование интегрирующего делителя, представляющего собой универсальную, не зависящую от собственных свойств системы функцию температуры. Последующее не представляет трудностей. Рассматривая последние из равенств (10.13) как уравнение, которым в общем случае определяется интегрирующий делитель, разрешаем его относительно  $\lambda$ . Имеем

$$\ln \lambda = \int g(\tau) d\tau + \ln \Phi.$$

Здесь  $\ln \Phi$  — постоянная интегрирования, зависящая от второй независимой переменной  $\Phi$ . Окончательно для  $\lambda$  получаем

$$\lambda = \Phi e^{\int g(\tau) d\tau}. \quad (10.14)$$

Итак, в общем случае интегрирующий делитель представляет собой произведение двух сомножителей, из которых один есть функция температуры  $\tau$ , а другой — функция второго параметра состояния системы  $\Phi$ . Выделим множитель, зависящий от температуры, в форме произведения  $C e^{\int g(\tau) d\tau}$  и определим его как абсолютную температуру  $T(\tau)$ :

$$T(\tau) = C e^{\int g(\tau) d\tau}, \quad (10.15)$$

где неопределенная константа  $C$  находится из условий нормирования абсолютной температуры. Существенно, что в правую часть уравнения не входит аддитивная постоянная. Вследствие этого абсолютная температура в своих изменениях не может переходить через значение, равное нулю, — в зависимости от соглашения она либо только положительна, либо только отрицательна.

Обращаясь теперь к уравнению для элементарного количества теплоты, имеем

$$dQ = \lambda d\Phi = T \Phi d\Phi / C,$$

или, если принять обозначение  $\Phi d\Phi / C = dS$  (где  $S$  — характеризующая состояние величина, которая зависит только от  $\Phi$  и, следовательно, сохраняет неизменное значение в адиабатических условиях),  $dQ = T dS$ .

Задача обоснования принципа существования энтропии решена до конца. Никакие физические гипотезы дополнительно к постулату адиабатической недостижимости привлечены не были. Формальный аппарат отличается безукоризненной строгостью. Полезно, однако, несколько продолжить обсуждение рассматриваемой системы рассуждений — это даст нам возможность яснее понять ее содержание и правильнее определить ее место в кругу других систем обоснования второго начала.

Заметим прежде всего, что метод Каратеодори как таковой не содержит ничего специфичного для термических взаимодействий. Действительно, пусть некоторая величина  $dQ$ , о физической природе которой мы ничего не утверждаем, определена уравнением вида (10.5). Присоединим постулат «недостижимости», изложив его следующим образом: если при переходе системы из данного состояния в смежное удовлетворяется требование  $dQ \neq 0$ , то восстановление первоначального состояния без нарушения условия  $dQ=0$  невозможно. Отсюда мы сразу придем к заключению, что для  $dQ$  существует интегрирующий делитель.

Таким образом, система Каратеодори содержит интересную общую идею. Если в отношении некоторой величины возможны одновременно следующие два утверждения: 1)  $dQ$  может быть представлена в форме (10.5); 2) изменения, возникающие при  $dQ \neq 0$ , не устранимы (а значит, и не воспроизводимы) никакими средствами при  $dQ=0$  (к этому, как мы убедились, сводится в конечном счете «недостижимость»), то эта величина может быть приведена к виду  $P dx$ . Но легко видеть, что два условия, которым подчинена величина  $dQ$ , в совокупности определяют ее как такую величину, которая эквивалентна

другим количествам воздействия, но не сводится к ним и, следовательно, должна быть выделена в качестве количества воздействия особого рода. Таким образом, показано, что всякое новое, дополнительно вводимое элементарное количество воздействия может быть выражено в виде произведения  $P dx$ .

Мы видим, что разработанная Каратеодори система обоснования математической структуры термического количества воздействия непосредственно распространяется на воздействие любого рода. Причину этой на первый взгляд неожиданной обобщенности полученного результата понять нетрудно. Для нас ясно, что равновесная ситуация характеризуется тождественностью свойств и единообразием форм представления количеств воздействия любого рода. Особые свойства термического воздействия проявляются только в неравновесных условиях. Система Каратеодори полностью подчинена требованию равновесности взаимодействий — это с очевидностью следует хотя бы из того, что все существенные для нас количественные соотношения, начиная с (10.5), имеют смысл только в условиях квазистатических процессов. Нестатичность реальных процессов, в которых обнаруживаются особенности теплоты, к этой системе никакого отношения не имеет. Поэтому она в одинаковой мере применима к воздействию любого рода. Все сказанное показывает, насколько права была Афанасьева-Эренфест, настаивая на необходимости полного отделения проблемы математической структуры выражения для элементарного количества теплоты (т. е. доказательства существования интегрирующего делителя для этого выражения и, следовательно, существования энтропии) от всего, что связано с идеей необратимости реальных процессов.

### 10.3. СТРУКТУРНО-ЛОГИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОБОСНОВАНИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНТРОПИИ

**Основные выводы.** Подведем итоги. Мы определили круг задач, решение которых являлось необходимым предварительным условием рационального построения термодинамики (см. § 10.1). Все эти задачи были рассмотрены и решены Клаузиусом в разработанной им системе обоснования термодинамики. На основе своей системы Клаузиус дал первое последовательное изложение новой науки, получившее общее признание и длительное время (а в известной мере и до сих пор) служившее образцом для кур-

сов термодинамики. Однако при детальном анализе вскрываются слабые стороны этой системы, и едва ли ее можно считать удовлетворительным основанием для построения термодинамики. Правда, она может быть улучшена посредством замены постулата Клаузиуса соответствующими «запретами» (см. § 10.3); заметим, кстати, что на идентичность «четырех невозможностей» и второго начала для квазистатических процессов впервые обратила внимание Афанасьева-Эренфест в своей статье. При такой замене логическая цельность рассуждений будет восстановлена. Но едва ли кто-нибудь согласится принять «невозможности» в качестве самоочевидного исходного физического положения.

Как альтернатива большого внимания заслуживает аксиоматическая система в том ее виде, какой она получила после работы Афанасьевой-Эренфест. Здесь для полноты обсуждения следует отметить, что аксиоматический подход к проблеме второго начала термодинамики был встречен сочувственно не всеми термодинамиками. Такой глубокий и тонкий знаток проблемы, как Планк, отнесся к работе Каратеодори в достаточной мере скептически. В статье, опубликованной в 1926 г. [9], он критикует аксиому адiabатической недостижимости и возражает против выделения квазистатических процессов, так как «раздвоение второго начала является искусственным и ненужным усложнением». Системе Каратеодори Планк противопоставляет свою новую систему, основанную на положении: «Образование теплоты посредством трения необратимо», которым, как он подчеркивает, «полностью исчерпывается содержание второго начала термодинамики». К. А. Путилов в своих интересных, оригинально построенных «Лекциях по термодинамике», вышедших в свет примерно через 10 лет после статьи Афанасьевой-Эренфест, весьма определенно высказывается против самой идеи аксиоматизации термодинамики. Статья Афанасьевой-Эренфест подвергается резкой критике прежде всего за идею «изолировать второе начало от неравновесных процессов, т. е. сохранить риторическую видимость второго начала, выбросив из него его главное содержание» [17, с. 87].

В критической аргументации обоих авторов отчетливо отражена та точка зрения, суть которой Планк в своей «Термодинамике» определил в форме тезиса, утверждающего, что вместе с необратимостью «стоит и падает вся термодинамика». Глубокая родственность этого тезиса системе взглядов Клаузиуса очевидна. Ясно, что критику,

построенную на такой основе, невозможно признать сколько-нибудь убедительной. Из всего предшествующего с несомненностью следует, что при правильном понимании существа задачи, поставленной самим ходом развития термодинамики, выделение квазистатических процессов как объекта исследования является шагом очень рациональным и естественным. Этот шаг был подготовлен уже работой Карно, и только принципом Клаузиуса, его характерной спецификой равновесность и неравновесность вновь оказались искусственно связанными в одно целое. Таким образом, в противоположность приведенным критическим замечаниям следует констатировать, что большим достоинством аксиоматической системы построения второго начала (в ее окончательном виде) является последовательное тщательно выдержанное расчленение его на две по существу разнородные части, насильственно объединенные в нем. Освобожденная от чуждых ей наслоений задача о математической структуре выражения для элементарного количества теплоты при равновесном взаимодействии получает строгое тщательно обоснованное решение. Вторая часть исследования, посвященная нестатическим процессам, приводит к общему положению об односторонней направленности изменения энтропии. В зависимости от условий, господствующих в данную эпоху в данной области Вселенной, это положение реализуется в виде принципа возрастания или принципа убывания энтропии.

Итак, в рассматриваемой системе построения второго начала устанавливаются два самостоятельных принципа, относящихся к энтропии, — принцип существования энтропии и принцип ее одностороннего изменения при неравновесном взаимодействии, который во всех условиях, доступных в настоящее время человеческому опыту, имеет смысл возрастания энтропии. Это означает, что принцип эквивалентности должен быть дополнен не одним, а двумя принципами, из которых первый определяет структуру выражения для элементарного количества теплоты  $dQ$ , а второй устанавливает способность вводимой новой величины возрастать под влиянием любого проявления нестатичности (или в терминах системы наших представлений утверждается: во-первых — существование термических параметров состояния, и во-вторых — свойство термической координаты состояния реагировать возрастанием на любую неравновесность условий).

В классической системе идей основополагающее значение придается принципу возрастания энтропии — он при-

нимается как выражение существа того нового, что приносит с собой в науку величина, названная энтропией. Все остальное рассматривается как нечто производное. Положение, утверждающее существование энтропии, как самостоятельный принцип вообще не формулируется (хотя, конечно, при выводе уравнения  $dQ = T dS$  выясняется, что выражение  $dQ/T$  есть полный дифференциал некоторой величины). При аксиоматическом построении второго начала, когда причинно-следственные связи подвергаются тщательному анализу, вопрос этот, как видим, получает совершенно иное освещение. Принципы существования энтропии, с одной стороны, и ее возрастания, с другой, — это два самостоятельных положения, которые характеризуют глубоко различные физические ситуации, и место каждого из них определяется содержанием рассматриваемой проблемы.

Мы не будем останавливаться на концепциях энтропии, возникающих за пределами собственно термодинамики (энтропия как мера вероятности состояния системы; энтропия как мера неопределенности ситуации). Высокая познавательная ценность этих концепций не вызывает сомнения. Соответственно какой-либо из них можно дать определение понятия энтропии и на этой основе построить термодинамику. Мы, однако, будем последовательно и строго придерживаться той точки зрения, что термодинамика, которая представляет собой весьма специфическое учение о методах физического исследования, отличающееся своим особым строем мысли, должна иметь в основе соответствующий круг представлений, короче говоря, термодинамика должна получить обоснование в системе термодинамических идей.

Возвращаясь к основной нити наших рассуждений, проследим за тем, как при аксиоматическом подходе к проблеме строится доказательство существования энтропии. Формулируется исходное физическое положение — постулат адиабатической недостижимости. Затем доказывается, что как чисто математическое следствие этого положения может быть установлен принцип существования энтропии. Доказательство полностью формализуется и сводится к решению двух математических задач. Первая из них заключается в доказательстве обратной теоремы теории пфаффовых форм. Содержание второй задачи заключается в доказательстве того факта, что голономность уравнения для элементарного количества теплоты имеет своим необходимым следствием существование интегриру-

ющего делителя в форме универсальной функции эмпирической температуры. В целом доказательство, предложенное Каратеодори, представляет собой строгое законченное решение очень сложной, оригинально поставленной математической задачи.

**Адиабатическая недостижимость и обоснование существования энтропии.** Достоинства предлагаемой системы рассуждений — если иметь в виду не аксиоматику, а именно обоснование существования энтропии — в значительной степени определяются свойствами исходного положения; именно это положение является тем физическим принципом, которым устанавливается соответствие между создаваемой теорией и реальным опытом. Вопрос о внутренней содержательности и непосредственной убедительности постулата адиабатической недостижимости подлежит тщательному обсуждению.

Постулат адиабатической недостижимости, если его оценивать в качестве физического принципа, который будет положен в основу теории, имеющей универсальное значение, несомненно, не обладает свойством самоочевидности. Все предельно ясно в условиях простой (гомогенной термодинамической) системы: совершенно очевидно, что любое состояние, которое на координатной плоскости  $p, v$  отображается точкой, не принадлежащей к адиабате, проведенной через точку начального состояния, не достижимо из этого начального состояния посредством адиабатического процесса. Но эта ясность полностью утрачивается в общем случае гетерогенной системы, усложненной химическими превращениями и испытывающей воздействие внешних полей. Как справедливо отметил Планк в своей статье, проблема адиабатической недостижимости никогда не была предметом специального изучения и никто не проводил соответствующих экспериментов. При размышлении о существе вопроса раскрывается глубина идеи адиабатической недостижимости во всей ее действительной сложности. Выясняется, что весь объем предварительных знаний, которые можно привлечь, оказывается недостаточным для признания постулата адиабатической недостижимости универсальным физическим принципом. Складывается твердое убеждение, что только последующая апробация теории в целом на основе сопоставления с данными опыта ее конечного вывода о существовании энтропии (с ее бесчисленными экспериментально проверяемыми следствиями) дает достаточные основания для утверждения физической достоверности по-

стулата. Таким образом, положение, на основе которого строится вся система, приходится оценить как гипотезу, подтверждаемую апостериори. Если применительно к аксиоматике это обстоятельство не существенно, то при обсуждении достоинств системы обоснования фундаментального принципа оно заслуживает тщательного рассмотрения, во всяком случае, в этих условиях выбор исходного положения необходимо должным образом аргументировать. Вопрос обостряется тем, что подтверждение, которое в конечном счете получает постулат адиабатической недостижимости, является весьма опосредствованным: с опытом сопоставляется не сам обосновываемый результат — существование энтропии, а теоретическое следствие этого результата. Естественно, возникает сомнение в рациональности всего этого построения, логическая структура которого по существу своему определяется следующей схемой: подлежит обоснованию принцип  $A$  (существование энтропии); выдвигается гипотеза  $B$  (адиабатическая недостижимость), из которой как следствие получается  $A$ ; многочисленные следствия  $A$  подтверждаются экспериментально; это принимается как свидетельство физической достоверности  $B$  и соответственно всего построения. Чем вызывается необходимость обращения к гипотезе  $B$ ? Почему не постулируется непосредственно принцип  $A$ ?

**О непосредственном постулировании существования энтропии.** Мы подошли к вопросу, который имеет решающее значение для всей проблемы рационального обоснования понятия энтропии. Действительно, почему существование энтропии не постулируется непосредственно в качестве самостоятельного принципа? Что побуждает вывести этот принцип как следствие из некоторого другого положения? Ответ совершенно ясен. Суть дела заключается в том, что такое решение проблемы в общепринятой системе изложения основ термодинамики ни в какой мере не подготовлено и было бы воспринято как искусственное, ничем не оправданное и по существу непонятное. Эта система даже не располагает понятиями и терминами, в которых можно было бы кратко и ясно сформулировать принцип существования энтропии. В этом смысле очень поучительна постановка вопроса в цитируемой ранее книге [2] А. Зоммерфельда: «Мы сформулируем второе начало термодинамики аксиоматически...: Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система приводится из произвольно выбранного на-

чального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия; вычисляются все подводимые при этом к системе порции тепла  $dQ$ , делятся каждая на соответствующую ей абсолютную температуру  $T$  и все полученные таким образом значения суммируются».

Следует отметить, что в книге Зоммерфельда изложению аксиомы предшествует вывод выражения для дифференциала энтропии и ее конечного изменения в случае идеального газа. Аксиома приводится в ходе обсуждения истории становления второго начала и сопровождается следующим многозначительным замечанием: «Когда мы познакомимся с приводимыми ниже «доказательствами» этого утверждения, то станет ясно, что все они лишь сводят его к более простым, кажущимся самоочевидными, однако по существу не доказуемым предположениям».

Далее подробно излагается классическая система обоснования второго начала и дается краткий обзор других систем. В этом контексте аксиома воспринимается без особого напряжения. Конечно, такой выдающийся педагог, как Зоммерфельд, не мог не понимать сложности сложившейся ситуации, и, естественно, он построил свои рассуждения таким образом, чтобы в наибольшей мере обойти возникающие трудности. Легко видеть, что в действительности утверждение существования энтропии в системе этих рассуждений вовсе не является основной аксиомой в системе этих рассуждений, ибо оно весьма обстоятельно «доказывается». Еще в меньшей мере можно рассматривать это утверждение как физическое положение, которое кладется в основу развиваемой системы идей,— только что было отмечено, что принята классическая система обоснования второго начала, и соответственно исходным положением служит постулат Клаузиуса. Сама логика построения системы полностью исключает возможность обоснованного-привлечения аксиомы, и по сути дела аксиома существенна не для логической, а только для композиционной ее стройности.

Во всяком случае, аксиома существования энтропии в том виде, как она сформулирована Зоммерфельдом (а это, по-видимому, единственная возможность непосредственно ввести понятие энтропии в общепринятую систему изложения основ термодинамики), представляет собой убедительное свидетельство справедливости ранее высказанной мысли, что подлинной причиной, заставляющей отказаться от прямого постулирования существования энтропии,

является полная неподготовленность такого шага. Не говоря уже о том, что термин (равно, как и само понятие) «абсолютная температура» вводится впервые, можно с уверенностью утверждать, что все сказанное здесь об энтропии должно произвести впечатление чего-то неожиданного и ни с чем не связанного. Столь необходимое определение роли новой величины и ее места в системе других известных величин заменяется описанием вычислительной процедуры, которая не может не показаться весьма странной.

Однако, как уже было отмечено, ничего иного относительно вводимой величины, кроме способа ее вычисления (к тому же не очень точно описанного, так как понятие абсолютной температуры остается неопределенным), сообщить невозможно.

**Структурно-логическая система обоснования существования энтропии.** Совершенно иначе складываются условия при использовании принятой нами системы построения основ термодинамики. В этой системе основные понятия и количественные соотношения вводятся в последовательности, определенной общим строем мысли. Они образуют единое целое, логическим стержнем которого является идея термодинамической формы уравнения закона сохранения энергии. Поэтому такие понятия, как взаимодействие данного рода, координата состояния и потенциал взаимодействия (параметры состояния данного рода), количество воздействия данного рода (количественная мера взаимодействия, основанная на законе сохранения энергии), вводятся с самого начала. Вопрос о математической структуре элементарного количества воздействия, т. е. о форме выражения его через координату и потенциал, рассматривается на самой начальной стадии развития математического аппарата термодинамики. Именно на этой стадии возникает и та особая проблема, анализом которой мы занимаемся, возникает совершенно естественно в простой, и ясной форме как проблема термических параметров состояния. Для всех, кроме термического, взаимодействий разного рода, возможных в условиях закрытой системы, параметры состояния определяются непосредственно из выражения для элементарной работы, представленного в величинах данного рода. Для случая термического взаимодействия, которое не связано ни с какими специфическими динамическими эффектами, это исключено. Таково происхождение проблемы. Наиболее рациональный метод ее решения — анализ логического строя совокупно-



сти идей, формирующих систему основных понятий термодинамики.

Прежде всего отмечаем, что по построению термин (и соответственно само понятие) «термическое взаимодействие» является правильным в том смысле, что здесь мы имеем дело с взаимодействием особого рода. В сущности уже то, что в состав выражения для изменения внутренней энергии в качестве самостоятельного слагаемого вводится количество теплоты, свидетельствует о понимании термического взаимодействия как внешнего влияния, вызывающего совершенно специфическое изменение состояния системы, не воспроизводимое никаким другим способом. Но каждому взаимодействию особого рода сопоставляется в качестве координаты состояния данного рода некоторая физическая величина: величина эта служит средством отображения непосредственной реакции системы на соответствующее внешнее воздействие. Если, следуя этой общей идее, ввести термическую координату состояния, то она войдет в число аргументов, определяющих состояние системы, и через ее изменения будет проявляться влияние теплового воздействия на поведение системы. Так, в случае простой термодинамической системы давление при наличии тепловой изоляции является однозначной функцией объема; но после снятия изоляции однозначность нарушается, в этом проявляется влияние вступающего в действие второго аргумента — термической координаты состояния.

Итак, термическая координата состояния вводится в круг основных понятий термодинамики на основе весьма несложных кратких рассуждений, которые не содержат никаких физических положений, привлекаемых дополнительно к закону сохранения энергии (к «первому началу» термодинамики). По сути дела это означает, что непосредственно постулируется существование энтропии. Но здесь в отличие от того, что имело место в рамках классической системы, этот очень важный принципиальный шаг воспринимается как вполне естественный, логически обусловленный всем предшествующим ходом развития мысли.

Что касается термического потенциала, то, как показывают простые физические соображения, он может быть представлен только температурой. Здесь возникает своеобразная трудность, вызванная тем, что вся предыдущая практика термометрии была ограничена разностными измерениями и понятием абсолютной температуры (в простейшем чисто математическом смысле слова) является

для нее новым. В связи с этим важное значение получает задача установления соответствия между абсолютной температурой и температурой эмпирической (проблема построения шкалы абсолютной температуры). В принципе эта задача проще всего может быть решена посредством применения метода равновесного обмена теплотой (см. § 5.3). Этот метод реализуем во всех деталях, но не дает достаточно точных результатов. Поэтому в действительности применяются другие методы, по существу более сложные, но позволяющие получить требуемую степень точности (см. § 5.3 и 5.5).

Итак, в нашей системе построения основ термодинамики самостоятельной отдельной проблемы существования энтропии нет. Вопрос сводится к распространению на случай термического взаимодействия круга представлений, разработанных на основе опыта изучения всех других энергетических взаимодействий и завершающихся установлением единообразного по форме уравнения для элементарного количества воздействия  $dQ = P dx$ . Эта экстраполяция подсказывается самим строем идей. Несомненно, имеются достаточные основания принять ее в качестве весьма правдоподобной гипотезы и тем самым постулировать существование энтропии.

Совершенно самостоятельной, глубокой по своему содержанию задачей является построение шкалы абсолютной температуры. Но решение этой задачи всегда, независимо от уровня его сложности, сводится к выполнению некоторого эксперимента, совершенно не связанного с апелляцией к каким-либо физическим принципам, независимым по отношению к закону сохранения энергии. Таким образом, при обосновании уравнения  $dQ = T dS$  нам не приходится выходить за пределы сферы действия этого закона.

Здесь уместно напомнить (см. § 5.4), что в случае идеального газа рассматриваемая задача допускает аналитическое решение, которым устанавливается тождественность абсолютной и идеально-газовой температуры. Это решение представляет интерес в пропедевтическом аспекте или же как дополнение к основному решению. Небезынтересно также заметить, что независимо от существования шкалы абсолютной температуры непосредственно на основании самой структуры выражения для элементарного количества теплоты ( $dQ = T dS$ ) возможны некоторые важные суждения, относящиеся к термодинамической теории теплового двигателя. Например, очень простое ра-

циональное обоснование получает исходное положение Карно о необходимости двух тепловых источников разной температуры (вместе со всеми своими модификациями, включая принцип невозможности вечного двигателя второго рода). Совершенно элементарно доказывается теорема Карно (см. § 6.2). Эти соображения надо рассматривать как дополнительные аргументы, свидетельствующие о высокой степени правдоподобности основной гипотезы. Но, конечно, только после построения шкалы абсолютной температуры, когда становится возможным прямое сопоставление с данными опыта несчетного множества следствий из закона сохранения энергии, обнаруживаемых благодаря применению математического аппарата термодинамики, приходит правильное понимание всей силы термодинамического метода исследования вместе с непоколебимой уверенностью в безусловной правильности получаемых результатов.

Неравновесность в системе наших представлений должна проявиться в виде эффекта возникновения некомпенсированной части количества воздействия  $\Delta P dx$  — это следует непосредственно из закона сохранения энергии (см. § 2.9). Но последующее развитие этого эффекта определяется законом сохранения энергии только в количественном отношении. Вопрос о характере тех преобразований, через которые проходит энергия  $\Delta P dx$  в процессе восстановления равновесия, остается открытым. Он целиком выходит за пределы системы знаний, относящихся к равновесным взаимодействиям, и ответ на него надо искать в соответствующих экспериментальных данных. Такой ответ, в котором отражены все данные, имеющиеся в распоряжении современной науки, получен в форме принципа возрастания энтропии. Этот принцип, независимый по отношению к закону сохранения энергии, вводится в качестве совершенно самостоятельного дополнения к основной системе представлений — дополнения, логически с ней не связанного и не оказывающего на нее никакого влияния.

Различия, отделяющие принятую нами систему построения основ термодинамики от классической, весьма существенны. Вся глубина этих различий проявляется при обсуждении следующего вопроса. Допустим, что в ходе развития наших знаний будут обнаружены процессы, приводящие не к возрастанию, а к убыванию энтропии, и спросим себя, как должен быть воспринят этот факт в рамках каждой из двух систем. Для классической систе-

мы нарушение принципа возрастания энтропии означает научную катастрофу. Краеугольный камень, на котором строится второе начало, разрушается, и, говоря словами Планка, «термодинамика падает». Следовательно, новый факт был бы воспринят как свидетельство реализуемости таких условий, в которых термодинамика вообще не действительна. В противоположность сказанному применительно к нашей системе (равно как к аксиоматической системе в ее окончательном виде) этот факт не оказал бы никакого влияния на весь круг основных представлений, включая математический аппарат. Все необходимые исправления свелись бы к изменению знака неравенства на обратный в количественных соотношениях, относящихся к неравновесным ситуациям.

В заключение вернемся к идее тепловой смерти мира. Теперь, учитывая результаты сопоставления двух систем построения термодинамики, мы можем дополнить ранее высказанные соображения некоторыми не лишенными интереса мыслями. Идея эта ведет в глубь фундаментальных вопросов, которые в современном представлении органически связаны с теорией строения материи и, следовательно, выходят далеко за пределы термодинамики (что уже было отмечено, см. § 10.4). Однако своим возникновением проблема в целом обязана термодинамическим концепциям Клаузиуса. Едва ли возможны какие-либо сомнения в том, что идея тепловой смерти мира была воспринята с такой серьезностью и заняла столь значительное место в научной литературе вовсе не в силу своей убедительности — по существу, как нам хорошо известно, она с самого начала вызвала к себе скептическое отношение. Суть дела заключается в том, что эта идея рассматривалась как необходимое логическое следствие физического принципа, который вместе с законом сохранения энергии образует основание всей термодинамики. Именно по этой причине значение принципа возрастания энтропии как закона абсолютного (т. е. неограниченно справедливого) не ставилось под сомнение. Следовательно, опровержение вывода о неизбежности тепловой смерти мира надо было строить так, чтобы не затрагивалась исходная предпосылка (возрастание энтропии), — в этом большая сложность складывавшегося положения. В сущности, такое понимание ситуации является преобладающим и в настоящее время.

Совершенно другое содержание получает рассматриваемый вопрос в системе наших представлений. Для этой

системы принцип возрастания энтропии отнюдь не имеет основополагающего значения — по отношению к ней он является независимым условием, которое принимается дополнительно для определения одной из двух альтернатив, в равной мере с ней совместимых. В рамках наших представлений никакие априорные (обусловленные общими принципиальными соображениями) суждения о направлении развития реальных процессов невозможны; вопрос этот решается непосредственно обращением к опыту. Из всего сказанного с полной отчетливостью следует, что сама идея тепловой смерти мира в корне чужда нашей системе построения термодинамики.

Итак, та система построения термодинамики, изучением которой мы занимались, не имеет ничего общего с проблемой тепловой смерти мира. Система эта никак не связана с обстоятельствами, которыми обусловлено возникновение проблемы, и вместе с тем она совершенно независима от физических теорий, привлекаемых при решении соответствующих космологических вопросов. Какие бы в ходе разработки этих вопросов ни были открыты новые факты, даже если бы они предстали перед наукой как неоспоримое свидетельство реальности условий, в которых принцип возрастания энтропии уступает место принципу ее убывания, каковы бы ни были структурные модели, применяемые для объяснения физического механизма столь необычных эффектов, это не могло бы пошатнуть рассматриваемую систему термодинамики. Для полной ее устойчивости необходимо единственное условие — неизбыточность термодинамической формы уравнения закона сохранения энергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гухман А. А. Об основаниях термодинамики Алма-Ата Изд-во АН Казахской ССР, 1947
2. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистика Пер с нем М. Изд-во иностр лит, 1955
3. Carnot S. Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.
4. Второе начало термодинамики. М ГТТИ, 1934
5. Кубо Р. Термодинамика. Пер. с англ. М. Мир, 1970.
6. Эренфест П. С. Журнал русского физико-химического общества. Ч. Физика, 1909, т XI, I отд., вып. 8, с. 347
7. Эпштейн П. С. Курс термодинамики М — Л: ОГИЗ, ГИТТЛ, 1948
8. Гиббс Дж. В. О равновесии гетерогенных веществ М — Л: ГТТИ, 1950
9. Plank M. Über die Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Sitzungsberichte der Preuss. Acad. der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, XXI, 1926. (См. также Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. Курс термостатики Ч. I. Пер. с нем / Под ред. А. В. Равковского. М ОНТИ, 1936, с 438—452.
10. Шиллер Н. Н. О втором законе термодинамики и об одной новой его формулировке Отчеты и протоколы физ-мат об ва Киев, 1897, с 1
11. То же, 1900, с 1.
12. Шиллер Н. Н. Основные законы термодинамики — Сборник обзоров, читанных на заседаниях секции физики на XI съезде русских естествоиспытателей и врачей, 1903, с 195.
13. Caratheodory C. Untersuchung über die Grundlagen der Thermodynamik — Math. Annal., 1909, LXVII, № 3, S. 355—386. (См. также Каратеодори К. Об основах термодинамики. — В кн. Развитие современной физики: Пер. с нем. М.: Наука, 1964.)
14. Born M. Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. — Phis. Zeitschr., 1921, XXII, S. 218—224, 249—254, 282—296. (См. также Борн М. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики. — В кн. Развитие современной физики: Пер. с нем. М.: Наука, 1964.)
15. Lande L. Axiomatische Begründung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik durch Caratheodory. Handbuch Physik, 1926, Bd 9, S. 281—300.
16. Афанасьева-Эренфест Т. А. Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики — Журн прикл физики, 1928, т. 5, вып 3—4, с 3—30
17. Путилов К. А. Термодинамика М. Наука, 1971

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютная температура 49, 132, 133  
 — — нуль 151  
 Адиабата Пуассона, уравнение 129  
 Адиабатическая недостижимость 357—362  
 Агрегатное состояние 25  
 Аномальные вещества (тела) 109  
 Бивариантная (дивариантная) система 279  
 Вечный двигатель 197, 198  
 Взаимодействие 7  
 — данного рода 7, 8  
 — массообменное 25, 257  
 — неравновесное 17, 53—59  
 — нового рода 57, 58  
 — равновесное 17, 53, 54  
 — термическое 8, 47  
 — химическое 26, 258  
 Воздействие 14  
 — внешнее 14, 15  
 — внутреннее 15  
 — некомпенсированное 54, 55  
 Газовая постоянная 81, 128, 129, 138  
 Гиперповерхность 35  
 Гипотеза существования энтропии 11  
 Голономное уравнение 360  
 Давление насыщения 287  
 Десублимация 286  
 Диаграмма фазового перехода 293—297  
 — фазовых равновесий 281—283  
 Диэлектрики 77, 78  
 Дросселирование адиабатическое 174  
 Дросселирование адиабатическое коэффициент 174, 175  
 Дроссель-эффект (эффект Джоуля — Томсона) 174—179  
 — — интегральный 176  
 Закон Бойля — Мариотта 136  
 — Гей-Люссака 137  
 — сохранения работы 45, 46  
 — — количества теплоты 321  
 — — превращения энергии 37  
 — Кюри 312  
 — Шарля 137  
 Закрытые системы 256, 257  
 «Запреты» 68, 69, 341—344  
 Затвердевание 286  
 Идеальный газ 81, 83, 166, 167  
 — — как термометрическое вещество 165—168  
 Идеально-газовое состояние 81, 83  
 Инвариантная система 280  
 Инверсии кривая 175  
 — точка 175  
 Интегрирующий делитель 164, 359  
 — множитель 162  
 Источник 15  
 Калориметрия 320, 321  
 Калорические функции 121  
 Количество воздействия 32, 39—42  
 — — термическое 47  
 — теплоты 48  
 Компонента 28  
 Конденсация 286  
 Конденсированные вещества (тела) 93, 278  
 Константы вещества в уравнении Ван-дер-Ваальса 83  
 Контрольная поверхность 15  
 Концепция состояния покоя 221  
 — энтропии 353, 369

- Координата состояния обобщенная 45  
 — — термическая 8  
 — — химическая 257  
 Коэффициент Джоуля — Томсона (адиабатического дросселирования) 174  
 — отопительный 204, 205  
 — — — теплового двигателя 186  
 — — — цикла 187—192  
 — — — термический 187  
 — работоспособности теплоты 215  
 — температурный объемного расширения 137  
 — термической упругости 137  
 — холодильный 203  
 Критерий стабильности 73, 74  
 — — деформационный (динамический) 81  
 Критическая точка 286  
 — фаза 291  
 Круговой процесс 31, 32, 69, 145—150  
 — — идеального газа 157—161  
 — — простейший 158, 159  
 Линия процесса 35  
 — раздела 282  
 — состояния источников 52  
 Магнетизм 77, 78  
 Магнетика 77, 78  
 Магнито-калорический эффект 312  
 Максимум энтропии абсолютный 225, 226  
 — — дискретный 226  
 — — относительный 326  
 Масса, координата массообменного воздействия 25, 257  
 Массовое содержание относительное 276  
 Массообменное воздействие 257  
 Межфазовый обмен 25  
 Метастабильное состояние 227, 296, 300, 301  
 Механический эквивалент теплоты 129  
 Многофазная многокомпонентная система 28  
 Моновариантная (унивариантная) система 280  
 Намагничивание (магнитный момент) 78

- Начало термодинамики второе 106, 107  
 — — первое 106  
 Неголономное уравнение 360  
 Независимые переменные 20  
 — — естественные 86  
 Некомпенсированное воздействие 54—56  
 Необратимость 62, 63  
 Неравенство основное 232, 230  
 Нестатический процесс 34  
 Нормальное вещество 109  
 Обратимость 30, 62, 63  
 Обращение процесса 30, 34  
 — — непосредственное 30  
 Однородность полей потенциалов 240—243  
 — термическая 362  
 Окружающая среда 15  
 Пар 287  
 — насыщенный 287  
 Параметры состояния 34  
 — — взаимно сопряженные 34  
 Парообразование (испарение) 287  
 Плавление 286  
 Поверхностное натяжение 290  
 Постулат Клаузиуса 333  
 — Нерста 302—307  
 Потенциал взаимодействия 7, 16, 17, 49, 50  
 — — межфазового 26  
 — — термический 49  
 — — — непробозраемость 192, 193  
 — — химический 257—260  
 — термодинамический изобарно-изотермический 92, 230, 231  
 — — изобарно-изотермический 92, 231  
 — — изохорно-изотермический 92, 229, 230  
 — — изохорно-изотермический 92, 228, 229  
 Потенциальная энергия системы 237  
 Преобразование взаимодействий 30—32, 41  
 — — прямое нестатическое 54, 56  
 — — равновесное не прямое 65  
 — Лежандра 86  
 Преобразующая связь 32  
 — — количественно 192, 193

Принцип адиабатической неустойчивости 357—362  
— виртуальных перемещений обобщенный 239  
— возрастания энтропии 71, 358  
— исключенного вечного двигателя второго рода 197, 347  
— минимальности потенциальной энергии 236, 237  
— существования энтропии 357  
— Томсона 198, 199  
— эквивалентности теплоты и работы 330  
Процесс адиабатический 59  
— — — — — изэнтропийный 69, 70  
— адиабатического дросселирования 174  
— Джоуля — Томсона 172—174  
— изобарный 36  
— изотермический 113  
— изохорный 36  
— конечный 33  
— круговой 31, 32  
— простейший 160  
— экзотермический 284  
— элементарный 33  
— эндотермический 284  
Работа 8  
— деформационная 68  
— максимальная физически возможная 219  
— продвижения в неоднородном поле давления 94, 95  
— сжатия 68  
— техническая (полезная) 217  
Рабочее тело 206  
Равновесие безразличное 75  
— локальное 224  
— неустойчивое 227  
— относительно устойчивое (метастабильное) состояние 227  
— устойчивое (стабильное состояние) 226  
— фазовое 26  
— химическое 27  
Равновесное состояние 16—19  
Раствор 26—28  
Реакция системы вторичная 119  
— — — — — косвенная 250  
— — — — — основная 119  
— — — — — прямая 248, 250  
Релаксация время 21, 29  
Род взаимодействия (воздействия) 21  
— — — — — координаты 17

Род потенциала 17  
Связи 236  
— вспомогательные 262  
Сила, не зависящая от температуры 104  
Сила обобщенная 45, 77  
Система 15  
— изолированная 14  
— многофазная многокомпонентная 28  
— простая 66, 79, 240  
— расширенная 95  
Сжимаемость адиабатическая 108  
— изотермическая 108  
Скачок удельного объема 284  
— удельной энтропии 284  
Сопряжение системы с окружающей средой 76, 84—97, 228—232, 265—267  
— по координате 76, 89, 228, 229  
— по потенциалу 76, 90, 91, 231, 232  
— смешанное 89, 90, 99, 229—231  
Состояние лабильное 74, 227  
— метастабильное 227, 296  
— насыщения 287  
— общего покоя 14  
— стабильное 226  
— системы 7  
— — — — — неравновесное 19—23  
— — — — — равновесное 16, 221  
— — — — — изменение 29, 30  
— — — — — стационарное 14—19  
Степень свободы 17  
— — — — — деформационная 45  
— — — — — закрепленная 88  
— — — — — кинетическая 45  
— — — — — незакрепленная 88  
— — — — — новая 57, 88  
— — — — — термическая 79  
— — — — — число 72  
Температура абсолютная 49, 133  
— — — — — идеально-газовая 81  
— — — — — насыщения 287  
— — — — — эмпирическая 133  
Температурный коэффициент объемного расширения 137  
— — — — — термической упругости 137  
Теорема Карно 191  
Тепловой насос 204  
Теплоемкость адиабатическая 113  
— — — — — вдоль пограничной кривой 113  
— — — — — изобарная 113

Теплоемкость изотермическая 113  
— — — — — изохорная 113  
— — — — — отношение изобарной к изохорной 114—118  
— — — — — процесса 112, 113  
Теплообмен неравновесный 65  
— — — — — равновесный 65  
Теплота десублимации 286  
— — — — — затвердевания 286  
— — — — — конденсации 286  
— — — — — парообразования (испарение) 286  
— — — — — плавления 286  
— — — — — сублимации 286  
— — — — — фазового превращения 285—289  
Термическая деформация конденсированных тел 93  
— — — — — однородность 362  
— — — — — расширяемость 108  
— — — — — упругость 108  
Термические характеристики 108  
Термодинамическая система 66, 79  
Термометрическое вещество (свойства) 134, 165, 166  
— — — — — абсолютное (свойства) 168—172  
Трехфазная однокомпонентная система 280  
Трехфазное состояние чистого вещества 280, 281  
Удельные величины 81  
Уравнение адиабаты Пуассона 129  
— — — — — Ван-дер-Ваальса 83, 297  
— — — — — Гиббса — Гельмгольца 92, 93  
— — — — — Клапейрона 80  
— — — — — Клапейрона — Клаузиуса 287, 298, 299  
— — — — — количества теплоты 122  
— — — — — Максвелла 105  
— — — — — состояния 72, 125  
— — — — — термодинамической системы 80  
— — — — — Эренфеста 298, 299  
Условия равновесия изолированной системы 240  
Фаза 24, 25  
Фазовое равновесие 26  
— — — — — линия 288, 289  
Фазовый переход (превращение) 26—28, 293  
— — — — — порядок (классификация) 299, 300

Фазовый переход равновесный 282  
Фигуративная (отображающая) точка 35, 239  
Флуктуационная гипотеза Больцмана 352  
Флуктуационный эффект 227  
Фундаментальная тройная точка 281, 282  
Фундаментальное состояние вещества 281, 282  
Функция линии 42  
— — — — — точки 42  
Химическая реакция (превращение) 26, 258  
Холодильная установка 203  
Цикл Карно обобщенный 192, 193  
Шкала абсолютной температуры 139  
— — — — — идеально-газовая 137, 139  
— — — — — простейший метод построения 141  
— — — — — условия нормирования единиц измерения 153  
— — — — — линейная 134, 135  
— — — — — стоградусная 136, 137  
— — — — — эмпирическая 133, 152  
Эксергетическая температурная функция 214—217  
Эксергетический КПД элемента 220  
— — — — — метод 213—215  
Эксергия 213, 214  
— — — — — закрытой системы 217  
— — — — — потока 218, 219  
— — — — — теплоты 214—217  
Электрострикция объемная 99, 100  
Элементарная система (область, подсистема) 22  
Эндотермический процесс 284  
Энергетический ресурс 213  
Энергия свободная 90  
— — — — — связанная 97  
— — — — — потенциальная 237  
Энтальпия 90, 108  
— — — — — свободная 90  
Энтропия 8—12, 49, 124, 133  
— — — — — вариации 223, 224  
— — — — — генерация 62, 63, 207—213  
— — — — — гипотеза существования 14  
— — — — — идеального газа 163, 164  
Эффект Джоуля — Томсона 174—176  
— — — — — пьезоэлектрический 99, 100



## Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.



URSS

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

*Гухман А. А.* Введение в теорию подобия.

*Гухман А. А.* Применение теории подобия к исследованию процессов тепло-массообмена: Процессы переноса в движущейся среде.

*Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. В 4 т.

*Квасников И. А.* Молекулярная физика.

*Квасников И. А.* Введение в теорию электропроводности и сверхпроводимости.

*Карно С., Клаузиус Р., Томсон-Кельвин В. и др.* Второе начало термодинамики.

*Кубо Р.* Статистическая механика. Современный курс с задачами и решениями.

*Ерохин В. Г., Маханько М. Г.* Основы термодинамики и теплотехники.

*Ерохин В. Г., Маханько М. Г.* Сборник задач по основам гидравлики и теплотехники.

*Базаров И. П.* Заблуждения и ошибки в термодинамике.

*Хайтун С. Д.* История парадокса Гиббса.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную статистическую физику. Курс лекций.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную кинетическую теорию. Курс лекций.

*Зайцев Р. О.* Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма.

*Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики.

*Бриллюэн Л.* Квантовая статистика.

*Хинчин А. Я.* Математические основания квантовой статистики.

*Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В.* Сборник задач по статистической физике.

*Баранов А. А., Колпащиков В. Л.* Релятивистская термомеханика сплошных сред.

*Шапкин А. И., Сидоров Ю. И.* Термодинамические модели в космохимии и планетологии.

*Агеев Е. П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.

*Дуров В. А., Агеев Е. П.* Термодинамическая теория растворов.

*Мюнстер А.* Химическая термодинамика.

*Самарский А. А., Вабищевич П. Н.* Вычислительная теплопередача.

*Самарский А. А., Вабищевич П. Н.* Численные методы решения задач конвекции—диффузии.

*Гринченко В. Т., Мацыгура В. Т., Снарский А. А.* Введение в нелинейную динамику.

*Снарский А. А. и др.* Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах.

*Самойлович А. Г.* Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии.

*Планк М.* Теория теплового излучения.

*Планк М.* Введение в теоретическую физику. Кн. 1–5: Общая механика; Механика деформируемых тел; Теория электричества и магнетизма; Оптика; Теория теплоты.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:  
 тел./факс (499) 135–42–16, 135–42–46  
 или электронной почтой [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)  
 Полный каталог изданий представлен  
 в интернет-магазине: <http://URSS.ru>

Научная и учебная  
литература



## Об авторе

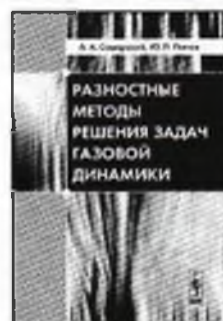
**Александр Адольфович ГУХМАН**

(1897–1991)



Доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РСФСР. Выпускник Санкт-Петербургского политехнического института. В 1930-х годах стал ведущим ученым Ленинградского физико-технического института (ныне Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН) и фактически признанным неформальным лидером в кругах теплофизиков нашей страны.

## Представляем другие книги нашего издательства:



**ДОМ КНИГ  
"МОЛОДАЯ ГВАРДИЯ"**  
Гухман А.А. Об основании  
ISBN 973-5-382-01105-9



Цена: 263 р.

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Тел./факс: 7 (499) 135-42-16  
Тел./факс: 7 (499) 135-42-46



URSS

E-mail:  
URSS@URSS.ru

Каталог изданий  
в Интернете:  
<http://URSS.ru>

Любые отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru). Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на web-странице этой книги в нашем интернет-магазине <http://URSS.ru>